

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ РАЗРЯДА ИОНОВ ВОДОРОДА

М. Темкин

1. Особенности задачи об энергии активации электрохимических процессов

Электрохимическими называются реакции, происходящие на границе проводника первого рода (металлического электрода) и проводника второго рода (раствора электролита), в которых принимают участие электроны, подходящие к границе или уходящие от нее сквозь проводник первого рода. Наиболее изученным, как экспериментально, так и теоретически, электрохимическим процессом является разряд ионов водорода. В настоящее время, в результате работ Фрумкина и его сотрудников можно считать твердо установленным, что, по крайней мере, на катодах с большим водородным перенапряжением — таких как рутный, при электролизе водных растворов кислот скорость разряда ионов водорода определяет скорость выделения водорода и, следовательно, величину водородного перенапряжения [1]. Были разработаны также методы прямого определения скорости разряда ионов водорода, не зависящие от измерения перенапряжения [2]. Поэтому изложение будет вестись применительно к разряду ионов водорода; полученные результаты могут быть перенесены на другие электрохимические процессы.

Главная особенность электрохимических процессов состоит в том, что их скорость зависит не только от обычных переменных химической кинетики — концентрации и температуры, но и от электрического потенциала электрода, как это предположили впервые Эрдей-Груц и Фольмер [3]. Первоначальная формулировка вида этой зависимости, обусловленной влиянием на процесс электрического поля в поверхностном слое, была уточнена Фрумкинским [4] в соответствии с картиной строения двойного электрического слоя на электроде, данной Штерном [5]. Согласно Фрумкину, энергия активации W процесса разряда ионов водорода зависит линейно от скачка потенциала в гельмгольцевой части двойного слоя ($\phi - \zeta$):

$$W = W_0 + \alpha(\phi - \zeta)F. \quad (1)$$

Здесь ϕ — потенциал электрода, ζ — потенциал в растворе на расстоянии от электрода, равном ионному радиусу, причем потенциал раствора на большом расстоянии от электрода принят за нуль, W_0 и α — постоянные, $0 < \alpha < 1$, F — число Фарадея.

Величина ζ есть разность потенциалов точек одной и той же фазы — раствора, поэтому ее нахождение не представляет принципиальных трудностей. Она может быть приближенно вычислена теоретически с помощью уравнения Штерна [4, 5] или найдена экспериментально. При определенных условиях (большая ионная крепость раствора) ζ близка к нулю.

Величина ϕ есть разность потенциалов точек в различных фазах; такого рода величины недоступны измерению. Уже Гиббс [6] указывал, что мы никогда не измеряем отдельные разности потенциалов металл — раствор, а лишь разность потенциалов в двух кусках одинакового металла, присоединенных к электродам.

Разность потенциалов в кусках одинакового металла, присоединенных к данному электроду и к некоторому электроду сравнения, есть величина

на, обычно называемая электродным потенциалом. Дальше этот термин будет применяться именно в указанном смысле, величина φ будет обозначаться, как скачок потенциала электрод — раствор.

Мы лишены возможности найти из опытных данных величину W_0 , так как не знаем, какой электродный потенциал отвечает равенству $\varphi - \zeta = 0$, при соблюдении которого энергия активации равнялась бы W_0 . Даже если мы ограничимся более скромной задачей — найти из опытных данных значение W для какого-либо данного электродного потенциала, то и это оказывается невыполнимым.

Действительно, в случае обычной химической реакции энергия активации может быть найдена с помощью уравнения Аррениуса, если определены значения скорости реакции при различных температурах. Чтобы осуществить такой расчет для электрохимического процесса, нужно знать скорость процесса при различных температурах, но при одном и том же скачке потенциала электрод — раствор. Мы, однако, лишены возможности сравнивать электродные потенциалы при различных температурах * и поэтому не можем судить о том, как величина φ меняется с температурой.

2. Идеальная и реальная энергия активации разряда иона водорода

При рассмотрении процесса разряда ионов водорода для упрощения формул примем, что раствор, наряду с кислотой, содержит значительный избыток нейтральной соли, так что можно считать $\zeta = 0$; кроме того, мы будем считать активность ионов H_3O^+ равной их молярности в растворе m . Энергию активации процесса разряда W , о которой шла речь выше, мы будем называть идеальной энергией активации, так как она не может быть найдена из экспериментальных данных. Она определяется уравнением:

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T} \right)_{\varphi, m} = \frac{W}{RT^2}, \quad (2)$$

где i обозначает плотность тока при таких потенциалах катода, при которых можно пренебречь обратным процессом ионизации водорода, или, в общем случае, скорость процесса разряда ионов водорода, выраженную эквивалентной ей плотностью тока; R — газовая постоянная, T — температура. Из опытных данных по перенапряжению η может быть найдена величина A , определяемая уравнением:

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T} \right)_{\eta, m} = \frac{A}{RT^2}. \quad (3)$$

Мы будем называть ее реальной энергией активации.

Так как $\ln i$ является функцией T , φ и m , мы имеем:]

$$d \ln i = \left(\frac{\partial \ln i}{\partial T} \right)_{\varphi, m} dT + \left(\frac{\partial \ln i}{\partial \varphi} \right)_{T, m} d\varphi + \left(\frac{\partial \ln i}{\partial m} \right)_{T, \varphi} dm$$

или, считая η и m постоянными,

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T} \right)_{\eta, m} = \left(\frac{\partial \ln i}{\partial T} \right)_{\varphi, m} + \left(\frac{\partial \ln i}{\partial \varphi} \right)_{T, m} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_{\eta, m}. \quad (4)$$

При постоянных T и m , φ меняется с i по уравнению Тафеля, вытекающему из (1),

$$\varphi = a - \frac{RT}{\alpha F} \ln i, \quad (5)$$

* Это обусловлено тем, что в растворе электролита градиент температуры вызывает возникновение градиента потенциала, как указал Нернст [7], причем величина такого скачка потенциала не может быть определена.

где a — функция T и m . Отсюда

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial \varphi}\right)_{T, m} = -\frac{\alpha F}{RT}. \quad (6)$$

Из определения перенапряжения

$$\eta = \varphi_e - \varphi, \quad (7)$$

где φ_e — равновесное значение φ , следует, что

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_{\eta, m} = \left(\frac{\partial \varphi_e}{\partial T}\right)_m. \quad (8)$$

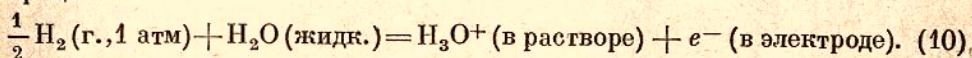
Уравнения (4), (6) и (8) дают

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{\eta, m} = \left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{\eta, m} - \frac{\alpha F}{RT} \left(\frac{\partial \varphi_e}{\partial T}\right)_m,$$

откуда следует, принимая во внимание уравнения (2) и (3), что

$$A = W - \alpha F T \left(\frac{\partial \varphi_e}{\partial T}\right)_m. \quad (9)$$

Это соотношение можно представить в несколько другой форме. Обозначим через ΔG изменение свободной энергии Гиббса при электродном процессе



Тогда

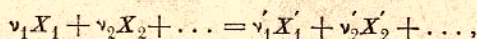
$$\Delta G = F \varphi_e^*. \quad (11)$$

* Введем, следуя Гуггенгейму, электрохимические потенциалы $\tilde{\mu}_i$,

$$\tilde{\mu}_i = \mu + z_i F \psi,$$

где μ_i — химический потенциал частицы X_i с зарядом, равным z_i элементарных зарядов, ψ — электрический потенциал в месте, где находится частица.

Для процесса



мы можем рассматривать величины

$$\Delta \tilde{G} = \nu'_1 \tilde{\mu}'_1 + \nu'_2 \tilde{\mu}'_2 + \dots - \nu_1 \tilde{\mu}_1 - \nu_2 \tilde{\mu}_2 - \dots$$

и

$$\Delta G = \nu'_1 \mu'_1 + \nu'_2 \mu'_2 + \dots - \nu_1 \mu_1 - \nu_2 \mu_2 - \dots$$

Условием равновесия является равенство

$$\Delta \tilde{G} = 0.$$

Для электродного процесса, связанного с освобождением z электронов,

$$\Delta \tilde{G} = \Delta G - z F \varphi,$$

так как для всех участников процесса, кроме электронов, $\tilde{\mu} = \mu$ (поскольку мы принимаем в растворе $\psi = 0$), а для электронов в металле (где $\psi = \varphi$) $\tilde{\mu}_e = \mu_e - F \varphi$. Следовательно, при равновесии

$$\Delta G = z F \varphi_e.$$

В частности, для процесса (10) получаем уравнение (11), так как $z = 1$.

и для изменения энтропии $\Delta S = - \frac{\partial \Delta G}{\partial T}$ получаем

$$\Delta S = - F \left(\frac{\partial \varphi_e}{\partial T} \right)_m. \quad (12)$$

Обозначим через q скрытую теплоту электродного процесса, т. е. количество тепла, поглощаемое при обратимом образовании 1 граммэквивалента ионов H_3O^+ в растворе по уравнению (10) *.

Тогда

$$\Delta S = \frac{q}{T}, \quad (13)$$

и, следовательно,

$$q = - FT \left(\frac{\partial \varphi_e}{\partial T} \right)_m, \quad (14)$$

так что вместо уравнения (9) мы можем написать

$$A = W + \alpha q. \quad (15)$$

Это уравнение устанавливает связь между значениями A и W при некотором данном электродном потенциале. При изменении потенциала меняются как W , так и A , причем A естественно рассматривать как функцию перенапряжения η .

Из вышеприведенных уравнений легко может быть найден вид зависимости A от η . Считая $\zeta = 0$, получаем из (1), (7) и (15)

$$A = A_0 - \alpha \eta F, \quad (16)$$

где

$$A_0 = W_0 + \alpha(q + F\varphi_e). \quad (17)$$

На основании уравнений (11) и (13)

$$q + F\varphi_e = T\Delta S + \Delta G = \Delta H,$$

где ΔH обозначает изменение теплосодержания, отвечающее проведению процесса (10) при $\varphi = 0$. Поэтому

$$A_0 = W_0 + \alpha \Delta H. \quad (18)$$

Температурную зависимость водородного перенапряжения на различных металлах удобно характеризовать соответствующими величинами A_0 , т. е. величинами реальной энергии активации при равновесном потенциале (при $\eta = 0$). Согласно уравнению (16), чтобы определить A при любом η , нужно, кроме величины A_0 , указать значение α для данного электрода. Часто $\alpha = \frac{1}{2}$. Наиболее точное определение A_0 было осуществлено Иофой (при участии Микулина) [9] для ртутного катода. Раствор содержал избыток инертного электролита, так что можно считать $\zeta = 0$. Были получены величины $A_0 = 17\,500$ кал и $\alpha = 0,50$. Сводка результатов более ранних определений, относящихся к различным металлам, была дана Боуденом и Агаром [10] **.

* Величину q следует отличать от доступной измерению электролитической теплоты Пельтье. Это различие обусловлено существованием теплот переноса ионов в растворе и электронов в металле [8].

** Отметим, во избежание недоразумений, что в цитируемом обзоре Боудена и Агара буквой W обозначена величина, обозначаемая здесь как A_0 .

Следует подчеркнуть, что уравнения (15) и (18) имеют формальный характер. Они не дают возможности найти величины W или W_0 из опытных данных, так как содержат недоступные измерению величины q или ΔH .

3. О теоретическом вычислении энергии активации разряда ионов водорода

Энергетические соотношения при разряде иона водорода на металлической поверхности были рассмотрены Гориути и Поляни [11]. Модификации их трактовки были даны Батлером [12], Есиным и Кожеуровым [13]. Нашей задачей является не уточнение тех или иных параметров, используемых при расчете, а выяснение специфических особенностей расчетов такого рода, вытекающих из электрохимического характера процесса и не имеющих себе аналога при трактовке обычных химических реакций. Поэтому мы будем исходить из первоначальной трактовки Гориути и Поляни.

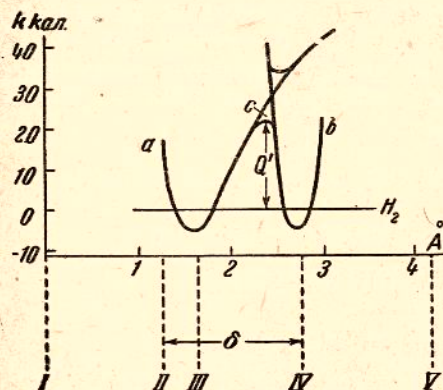


Рис. 1. I — Атомные ядра металла. II — Электронная поверхность металла. III — Равновесное положение адсорбированных атомов H. IV — Равновесное положение адсорбированных ионов H^+ . V — Положение атомов O (в H_2O или $+HOH_2$), δ — толщина двойного слоя.

Рис. 1, заимствованный из статьи этих авторов, показывает построение, примененное ими для вычисления энергии активации при ионизации адсорбированных атомов водорода (т. е. при процессе, обратном процессу разряда) на никеле. Как видно из рисунка, энергия активации процесса ионизации, обозначаемая в цитируемой работе Q' , определяется разностью ординаты наивысшей точки кривой потенциальной энергии и энергетического уровня газообразного водорода (линия, помеченная H_2). Кривая потенциальной энергии строится из кривой Морзе a для связи NiH и кривой Морзе b для связи H^+O в $+HOH_2$; вблизи пересечения строится (фактически произвольно) участок кривой c , учитывающий резонанс двух состояний. Уровень H_2 на 5 ккал выше минимума кривой a , так как принято, что теплота адсорбции $\frac{1}{2}H_2$ на никеле $\lambda = 5$ ккал.

Нулевой энергией колебаний и возможностью квантово-механического просачивания протона сквозь потенциальный барьер (туннель-эффект) авторы пренебрегают.

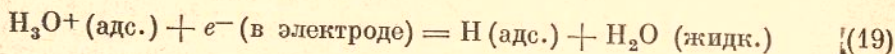
Построение имеет целью дать для процесса ионизации кажущуюся энергию активации (в том смысле, в каком этот термин применяется в теории гетерогенных каталитических реакций). Если адсорбированные атомы находятся при различных температурах в равновесии с газообразным водородом при одном и том же давлении, то при условии, что степень заполнения поверхности атомами мала (как это принимается в работе Гориути и Поляни), число атомов на поверхности будет изменяться с температурой пропорционально $e^{\frac{\lambda}{RT}}$, в результате чего кажущаяся энергия активации процесса ионизации будет меньше истинной на величину λ . Поэтому величина Q' отсчитывается от уровня H_2 , а не от минимума кривой a .

В построении, представленном на рис. 1, минимумы кривых a и b рас-

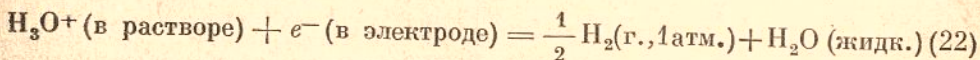
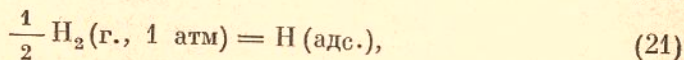
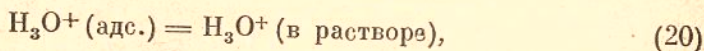
положены на одном уровне без мотивировки *. Согласно Гориути и Поляни, изменение скачка потенциала металл — раствор приводит к сдвигу кривой b по вертикали без изменения формы кривой. Этим обусловлена зависимость энергии активации от скачка потенциала металл — раствор, причем наклон кривых в окрестности точки пересечения определяет величину α .

Повидимому, по мысли Гориути и Поляни расположение кривой b на рис. 1 соответствует отсутствию скачка потенциала металл — раствор и дает соответствующую величину идеальной, по нашей терминологии, энергии активации. Об этом можно судить на основании того, что величину Q' , полученную из рис. 1, они сопоставляют с величинами энергии активации, полученными Боуденом [14] из температурной зависимости скорости электролитического выделения водорода и предположения, что потенциал капаящего ртутного электрода отвечает «абсолютному нулю потенциала»**.

Нетрудно видеть, что метод Гориути и Поляни в действительности не дает возможности определить идеальную энергию активации по тем же причинам, по которым эта величина не может быть получена из опытных данных. Разность уровней минимумов потенциальных кривых a и b должна отвечать тепловому эффекту процесса



Этот процесс можно представить как сумму следующих:



Тепловой эффект процесса (20) мы можем считать равным нулю в соответствии с нашим предположением $\zeta = 0$. При процессе (21) выделяется тепло в количестве, равном λ . Наконец, процесс (22) есть обращение рассматривавшегося ранее процесса (10). Количество тепла, выделяющееся при осуществлении этого процесса, зависит от потенциала электрода: оно равно q при равновесном потенциале, т. е. при $\phi = \phi_e$, и равно $\Delta H = q + F\phi_e$ при $\phi = 0$; в общем случае количество выделяющегося тепла равно $q + F(\phi_e - \phi)$ или $q + F\eta$.

* Гориути и Поляни указывают, что такое расположение кривых основано на результатах приближенного расчета, который должен был быть приведен в последующем подробном сообщении. Это подробное сообщение, насколько известно автору, не было опубликовано. Совпадение уровней минимумов кривых a и b имеет место, согласно Гориути и Поляни, только для Ni, и, следовательно, носит случайный характер: рассматривая зависимость энергии активации от природы металла, они считают, что при переходе от Ni к другому металлу кривая a смещается, а кривая b сохраняет свое положение.

Батлер [12] считал, что минимумы кривых a и b должны быть на одном уровне при равновесном электродном потенциале. Есин и Кожеуров вообще не обсуждают этого вопроса, так как ставят своей целью нахождение α , а не энергии активации.

** Точное суждение затруднительно, так как данные в работе Боудена относятся к ртути и платине, а не к никелю, для которого проведен расчет Гориути и Поляни; кроме того, Боуден приводит энергии активации разряда ионов, а не ионизации, так что происхождение величины 10 ккал, приводимой Гориути и Поляни в качестве опытной, неясно. Повидимому, при сопоставлении идет речь лишь о порядках величин. В настоящее время хорошо известно, что потенциал капаящего ртутного электрода, или, что то же, потенциал максимума электрокапиллярной кривой ртути не является абсолютным нулем потенциала [15]. В дальнейшем Боуден отказался от вычисления идеальной энергии активации: в уже цитированном обзоре Боудена и Агара [10] приведены величины реальных энергий активации.

Таким образом, при процессе (19) выделяется тепло в количестве $\lambda + q + F\eta$ и уровень минимума кривой b должен быть выше уровня минимума кривой a на эту величину. Поскольку величина q неизвестна, положение кривой b неопределенно.

Разумеется, нам могут быть неизвестны и другие величины, нужные для построения потенциальных кривых, например λ . Трудности такого рода, однако, не являются принципиальными и в равной мере могут встретиться и при теоретическом вычислении энергии активации обычной химической реакции. Специфической трудностью, вытекающей из электрохимического характера процесса, является наше незнание величины q , тесно связанное с невозможностью измерения отдельных скачков потенциала на границах фаз.

Покажем теперь, что теоретическое построение типа построения Гориути и Поляни дает возможность определить реальную энергию активации разряда ионов водорода без знания величины q .

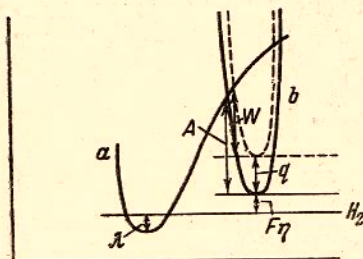


Рис. 2

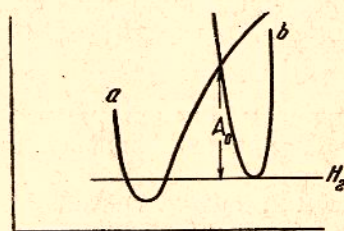


Рис. 3

Действительно, для нахождения идеальной энергии активации W при некотором заданном перенапряжении η мы должны расположить кривую b по отношению к кривой a так, как показано пунктиром на рис. 2 *.

Сместим теперь кривую b по вертикали вниз на величину q , так что она займет положение, показанное сплошной линией. Точка пересечения кривых опустится при этом на $(1 - \alpha) q^{**}$, а разность ординат этой точки и минимума кривой b увеличится на αq , и, следовательно, по уравнению (15) станет равной A .

Таким образом, чтобы найти A , нужно расположить кривую b так, чтобы ее минимум был выше уровня H_2 на $F\eta$, при условии, что минимум кривой a ниже этого уровня на λ ***. В частности, если мы хотим найти значение A при равновесном потенциале, т. е. A_0 , кривая b должна касаться уровня H_2 , как на рис. 3

Построение Гориути и Поляни было использовано здесь лишь для того, чтобы сделать трактовку более наглядной. Вывод, к которому мы пришли, имеет общий характер. Действительно, в сущности, вывод опирается лишь на зависимость энергии активации от электродного потенциала, которая должна вытекать из любой теории, согласующейся с опытом, и на уравнение (15). Таким образом, он не связан с тем специальным истолкованием происхождения указанной зависимости, которое содержится в работе Гориути и Поляни.

* Для упрощения мы не строим участка кривой c , т. е. пренебрегаем энергией резонанса в точке пересечения кривых a и b и окрестных точках.

** По обозначениям Гориути и Поляни указанная точка опустится на αq . В их работе α есть величина, которая по Фрумкину обозначается через $\beta = 1 - \alpha$. Здесь принято обозначение Фрумкина.

*** Разумеется, если λ отрицательна, то минимум кривой a будет выше уровня H_2 на $|\lambda|$. λ отрицательна, если энергия связи атома H с металлом меньше половины энергии диссоциации молекулы H_2 (именно таковы соотношения для ртутного катода).

Полученная указанным путем величина A или A_0 является, вообще говоря, истинной реальной энергией активации разряда. В случае, если степень заполнения поверхности адсорбированными атомами H мала, как это, несомненно, имеет место для ртутного катода [16], истинная энергия активации разряда совпадает с кажущейся, т. е. непосредственно измеряемой, энергией активации.

В общем случае следует различать истинную энергию активации A и кажущуюся A' .

Если поверхность металла однородна, а также выполнены другие предположения, лежащие в основе теории адсорбции Лэнгмюра, то θ — доля поверхности, занятая атомами H , будет определяться уравнением

$$\theta = \sqrt{\frac{p}{b}} / \left(1 + \sqrt{\frac{p}{b}} \right), \quad (23)$$

где p — давление H_2 и b — постоянная, зависящая от T ; скорость разряда будет пропорциональна доле свободной поверхности $1 - \theta$. Можно показать, что в этом случае

$$A' = A + \theta \lambda. \quad (24)$$

В действительности поверхность электродов, таких как платиновый, неоднородна (или адсорбированные атомы отталкиваются друг от друга), и уравнение (23) неприменимо. Как показали Фрумкин и Шлыгин [17], в большом интервале значений θ равновесие адсорбции водорода на платиновом электроде может быть удовлетворительно представлено логарифмической изотермой:

$$\theta = C_1 + C_2 \ln p, \quad (25)$$

где C_1 и C_2 — постоянные. При такой форме изотермы скорость разряда ионов пропорциональна $\frac{1}{p_H^\alpha}$, где p_H — летучесть атомного водорода, отвечающая данной степени заполнения поверхности [18] *.

Если адсорбированный водород находится в равновесии с газообразным, давление которого p , то p_H пропорциональна $p^{\frac{1}{2}}$, так что скорость разряда пропорциональна $\frac{1}{p^{\frac{\alpha}{2}}}$. При этом оказывается, что

$$A' = A + \alpha \lambda. \quad (26)$$

В этом уравнении под A и λ можно понимать значения этих величин для произвольного места поверхности (сумма $A + \alpha \lambda$ не зависит от выбора этого места) или средние величины для всей поверхности. Следует отметить, однако, что для металлов с низким перенапряжением, таких как платина, нет уверенности, что в ходе катодного выделения водорода осуществляется равновесие между адсорбированным и газообразным водородом, между тем лишь при условии, что это равновесие имеет место, уравнения (24) и (26) применимы.

Нет необходимости специально обсуждать энергию активации процесса ионизации, так как при равновесном электродном потенциале процессы разряда и ионизации идут с одинаковой скоростью, так что кажущиеся реальные энергии активации процессов разряда и ионизации при равновесном потенциале равны друг другу.

В заключение выражаю искреннюю благодарность академику А. Н. Фрумкину за интерес к этой работе и ряд весьма ценных указаний.

* Здесь скорость разряда уже не пропорциональна величине свободной поверхности, так как вследствие неоднородности поверхности разряд происходит с разной легкостью на разных участках. Детальный анализ приводит к зависимости, указанной в тексте.

Выводы

1. «Идеальная» энергия активации электрохимического процесса W , определяемая изменением скорости процесса с температурой при постоянном скачке потенциала электрод — раствор, не может быть получена из опытных данных. Из них может быть найдена «реальная» энергия активации A , определяемая изменением скорости процесса с температурой при постоянном перенапряжении.

2. Для случая разряда ионов водорода, указанные величины, при данном электродном потенциале, связаны соотношением

$$A = W + \alpha q,$$

где α имеет обычное значение и q — скрытая теплота электродного процесса, не доступная измерению.

3. При теоретическом вычислении энергии активации разряда ионов водорода по точке пересечения потенциальных кривых атома H , входящего в ион H_3O^+ , и адсорбированного на электроде атома H , потенциальная кривая иона должна быть расположена так, чтобы ее минимум был выше минимума кривой адсорбированного атома на $\lambda + F\eta$, где λ — теплота адсорбции $\frac{1}{2}H_2$, η — перенапряжение, F — число Фарадея. Тогда положение точки пересечения кривых определяет реальную энергию активации. Идеальная энергия активации не может быть найдена из теоретического построения.

В случае металлов, хорошо адсорбирующих водород, должно быть дополнительно учтено изменение с температурой степени покрытия поверхности водородом.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Лаборатория химической кинетики
Москва

Поступила
20.1.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Фрумкин, Acta Physicochim. URSS, 18, 23, 1943.
2. П. И. Долин, Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 14, 886, 1940.
3. T. Erdey-Gruz, M. Volmer, Z. phys. Chem., A, 150, 203, 1930.
4. А. Фрумкин, Z. phys. Chem., A, 164, 121, 1933.
5. O. Stern, Z. Elektrochem., 30, 508, 1924.
6. J. W. Gibbs, Collected Works, vol. 1, p. 429. Longmans, Green and Co., New York, 1928.
7. W. Nernst, Z. phys. Chem., 4, 129, 1889.
8. E. D. Eastman, Journ. Am. Chem. Soc., 48, 1482, 1926; 50, 283, 1928.
9. З. А. Иофа, Перенапряжение водорода в концентрированных растворах кислот, Диссертация. Моск. гос. ун-в., 1940, См. также З. А. Иофа и К. П. Микулин, Журн. физ. химии, 18, 137, 1944.
10. F. P. Bowden, J. N. Agar, Annual Reports Chem. Soc., 35, 90, 1938.
11. J. Horiuti, M. Polanyi, Acta Physicochim. URSS, 2, 505, 1935.
12. J. A. V. Butler, Proc. Roy. Soc., A, 157, 423, 1936.
13. О. Есин, В. Кожеуров, Журн. физ. химии, 17, 4, 1943.
14. F. P. Bowden, Proc. Roy. Soc., A, 126, 107, 1930.
15. А. Н. Фрумкин, Электродные явления и электродные потенциалы, Одесса, 1919; А. Н. Фрумкин, Сборник «Электрические и электрохимические свойства металлов», стр. 116, Л., 1928.
16. В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 21, 241, 1947.
17. А. Шлыгин, А. Фрумкин, Acta Physicochim. URSS, 8, 791, 1935.
18. М. Темкин, Журн. физ. химии, 15, 296, 1941.