ДИСКУССИЯ

О ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОШИБКАХ В РАБОТАХ А. Н. ФРУМКИНА, З. А. ИОФА И В. С. БАГОЦКОГО

Н. И. Кобозев

В 1946—1948 гг. на страницах ДАН СССР и Журнала физической химии имела место дискуссия между мною и В. В. Монблановой, с одной стороны, и А. Н. Фрумкиным с его сотрудниками (З. А. Иофа, В. С. Багоцким) — с другой, по вопросу об образовании в приэлектродном слое, на катодах с значительным перенапряжением, свободных Н-атомов или незаряженных комплексов H_3O), а также колебательно-возбужденных молекул водорода.

В нашем ответе [1] на статью В. С. Багоцкого и З. А. Иофа [2] и В. С. Багоцкого, З. А. Иофа и А. Н. Фрумкина [3] нам удалось на основании общих соображений, а также при помощи специально поставленных опытов показать несостоятельность экспериментальных аргументов А. Н. Фрумкина и его сотрудников.

Нами было показано, что:

1. Попытка определить свободные атомы водорода в растворе путем подвешивания WO_3 (индикатора на атомный водород) в «марлевом мешочке» на расстоянии 0,1—0,2 мм от катода является научно наивной, так как атомный водород никаким путем (ни путем диффузии Н-атомов, ни путем транспорта в пузырьке) не может преодолеть подобного расстояния из-за неизбежной рекомбинации; поэтому неудача такого опыта ничего не говорит ни за, ни против существования атомного водорода в приэлектродном пространстве.

2. Попытка представлять свободно-взвешенные частицы суспензии (из-за полупроводимости WO_3) как часть катода, на которой просто разряжаются H^+-ионы, не верна, так как аналогичное применение суспензии MnO_2 (с значительно более резко выраженными свойствами полупроводника) не ведет к разрядке на ней H^+-ионов и к ее восстановлению, а с другой стороны, применение совершенно непроводящей суспензии оксалата кальция ведет к ее восстановлению на свинцовом амальгамированном катоде.

3. Опыты по восстановлению WO_3, плотно прижатого к платинированной платине, молекулярным водородом в течение нескольких часов, или по восстановлению током электродов, сделанных из WO_3, не имеют ничего общего с электровосстановлением свободных частиц суспензии в растворе в течение нескольких минут (см. также § 2).

На наше опровержение экспериментальных аргументов А. Н. Фрумкина и его сотрудников возражений с их стороны не последовало; поэтому по установившейся традиции научных дискуссий можно было считать, что приведенные возражения приняты нашими оппонентами и они не настаивают более на убедительности своих опытов.

Но оказалось иначе. Не опубликовав за четыре года никаких новых данных против образования атомарного водорода в прикатодном пространстве и не ответив на наши возражения, А. Н. Фрумкин все же счел возможным в своем докладе на Всесоюзном электрохимическом совещании (декабрь 1950 г.) поместить тезис: «Для случая выделения водорода на катодах с высоким перенапряжением Н. И. Кобозевым и Н. И. Некрасовым было высказано предположение о появлении свободных атомов в приэлектродном слое. Однако этот вывод не подтверждается ни опытными данными, ни энергетическими расчетами».

Это вынуждает меня снова вернуться к разбираемому вопросу и на этот раз обсудить теоретические возражения А. Н. Фрумкина и его сотрудников. Нужно сразу же указать, что если экспериментальные данные А. Н. Фрумкина с сотрудниками являются просто неубедительными, то их теоретическая аргументация оказывается уже вполне ошибочной, вследствие смешения основных понятий, приводящего к нарушению основ термодинамики.

Начнем с теоретических возражений, содержащихся в статье В. С. Багоцкого и З. А. Иофа [2]. Поскольку эта статья представлена к печати А. Н. Фрумкиным, которому в ней выражена благодарность, и поскольку аргументация этой статьи повторена в следующей работе В. С. Багоцкого, З. А. Иофа и А. Н. Фрумкина, следует допустить солидарность А. Н. Фрумкина и его сотрудников в разбираемом вопросе и их общую ответственность за научные взгляды, высказанные в обеих статьях.

Основное теоретическое возражение А. Н. Фрумкина с сотрудниками, заключающееся в 1-й статье, основывается на расчете, по уравнению Нернста (для обратимых электродов), той величины равновесного давления атомного водорода, за счет которого могло бы быть реализовано данное значение водородного перенапряжения (они берут — 0,6—0,8V). В результате авторы приходят к исчезающе малым значениям этого давления, порядка $5 \cdot 10^{-26}$— 10^{-22} атм. при 25° С.

Отсюда они делают вывод, «что, по крайней мере, для реакций, протекающих при не очень отрицательных потенциалах, роль свободного атомарного водорода, как промежуточного вещества, должна быть ничтожно мала».

В этом рассуждении содержатся две крупные ошибки.

Первая ошибка заключается в том, что авторы на основании термодинамической величины — потенциала обратимого электрода, находящегося в «равновесии» с частично атомизированным водородом,— делают вывод о промежуточных состояниях системы.

Общеизвестно, что термодинамика, оперирующая с характеристическими функциями (функциями начального и конечного состояний), принципиально не способна на основании изменения этих функций установить промежуточные состояния системы.

Очевидно поэтому, что, где бы и как бы фактически ни происходила рекомбинация разрядившихся Н-атомов — на катоде или в растворе,— это никак не может сказаться на термодинамическом расчете равновесного давления Н-атомов в системе. И обратно — из величины этого давления нельзя сделать никакого вывода о реальном пути процесса. В рамках этого расчета ничто не мешает, например, предположить, что каждый разрядившийся Н-атом испаряется с катода и уже в объемной фазе (раствор, газ) достигает «равновесного» давления.

Вторая грубая ошибка авторов заключается в смешении понятия состояния термодинамически-равновесного и состояния стационарного.

Основным признаком термодинамически-равновесного состояния, наряду с неизменностью состояния системы во времени, является то, что оно отвечает минимуму свободной энергии системы и не требует для своего поддержания затраты работы.

Для стационарного состояния системы характерно только первое условие, но в общем случае не оправдывается ни второе, ни третье. Стационарные состояния всегда устанавливаются в потоке свободной энергии, причем поддержание эндоэнергетических состояний, например, частично атомизированного водорода, естественно, требует затраты внешней работы.

В результате указанной путаницы в основных понятиях рассуждение В. С. Багоцкого и З. А. Иофа приводит к нарушению второго начала термодинамики. Это становится ясным, если поставить вопрос — к какому объему системы относится указанный выше расчет авторов для «равновесного» давления Н-атомов.

В случае термодинамически равновесного состояния объем системы не имеет значения, так как поддержание равновесного состояния не требует затраты работы. Но для стационарных процессов это не так.

Действительно, пусть истинное термодинамическое равновесное давление Н-атомов при комнатной температуре будет p_H (оно составляет около 10^{-35} атм., т. е. близко к нулю), а «равновесное» давление, отвечающее перенапряжению $\Delta\varepsilon$ и вычисляемое А. Н. Фрумкиным с сотрудниками по уравнению Нернста, будет p'_H.

Отсюда избыточное давление Н-атомов в системе будет:

$$\Delta p_H = p'_H - p_H \approx p'_H, \tag{1}$$

а избыточное количество:

$$\Delta N_H = \frac{\Delta p_H V}{RT} \approx \frac{p'_H}{RT} V, \tag{2}$$

где V — объем системы в литрах.

Взяв достаточно большой объем системы (а он в принципе ничем не ограничен), можно будет, даже при очень небольшом «равновесном» давлении p'_H, получить сколь угодно большое количество Н-атомов, находящихся, по А. Н. Фрумкину с сотрудниками, в равновесии с поляризуемым катодом. Так как величина этого катода и плотность поляризующего тока могут быть взяты сколь угодно малыми*, то энергия, вносимая в систему вместе с катодом, всегда может быть сделана исчезающе малой сравнительно с энергией системы (полной и свободной). Отсюда получается очевидное нарушение второго начала из-за возможности смещения равновесия системы в сторону диссоциа-

* По точному смыслу уравнения Нернста сила поляризующего тока должна быть равна нулю, иначе не будет состояния равновесия (т. е. должно рассматриваться равновесие с катодом после размыкания тока).

ции водорода без затраты работы — путем простого внесения в сколь угодно большую систему сколь угодно малого катода, заполяризованного до некоторого потенциала.

Легко убедиться, что это ведет к perpetuum mobile 2-го рода или (что эквивалентно) к зависимости свободной энергии (и других связанных с нею функций) от пути процесса*.

Из сказанного видна ошибочность исходного представления авторов, полагавших, что если термодинамическому потенциалу газовой фазы при равновесии отвечает определенный равновесный потенциал электрода, то и, наоборот, тому же потенциалу электрода, но достигнутому путем поляризации, должно отвечать состояние системы, совпадающее с термодинамически равновесным. Все это противоречит 2-му началу термодинамики, и это противоречие не может быть устранено из расчетов А. Н. Фрумкина с сотрудниками, так как оно является результатом принципиальной ошибки — применения к стационарному процессу термодинамически равновесного соотношения (уравнения Нернста). Положение не может быть улучшено, если даже ограничить «равновесную» систему пределами приэлектродного слоя, так как для поляризуемого катода не существует такого участка этого слоя, в котором имело бы место равновесие «катод—водород» (как на это уже было указано в одной из наших работ [4], см. ниж.). В действительности по толщине околоэлектродного слоя существует некоторый переход от испарившихся Н-атомов и возбужденных молекул H_2 к обычному молекулярному водороду, и это стационарное состояние, как ясно из сказанного, не может быть эквивалентно выражено никаким равновесным соотношением.

Вследствие указанных ошибок значения «равновесных» давлений водорода, приводимые в статье В. С. Багоцкого и З. А. Иофа, представляют совершенно фиктивные величины, не имеющие физического смысла. По этой же причине также ошибочен и фиктивен расчет скорости испарения Н-атомов с катода и скорости их диффузии в раствор, сделанный в той же работе и приводящий к абсурдно малым значениям этих величин.

Чтобы покончить с разбором работы В. С. Багоцкого и З. А. Иофа, остается еще указать на неправильное утверждение этих авторов, будто установление равновесия между свободным и адсорбированным на катоде атомарным водородом «соответствует основным предпосылкам рекомбинационной теории, на которой базируются цитированные авторы», в том числе и Н. И. Некрасов и я. По этому поводу нужно указать, что единственным равновесным звеном при поляризации катода Н. И. Некрасов и я считали переход адсорбированного Н-атома в двойной слой:

$$MeH + H_2O \rightleftarrows Me\ominus + H_3O^+.$$

Равновесие же между адсорбированными и свободными Н-атомами нами не только нигде не допускалось, но, наоборот, процесс испарения Н-атомов с катода считался и записывался именно в необратимой форме. В статье с В. В. Монблановой и С. В. Кирилловой [4] специально подчеркивается, что «ни на одном из катодов с ощутимым перенапряжением не существует равновесия «поляризуемый катод — водород». Поэтому необходимо категорически отклонить попытку В. С. Багоцкого и З. А. Иофа связать свои ошибочные расчеты с концепцией перенапряжения, высказанной мною и Н. И. Некрасовым.

Обратимся теперь к разбору теоретических аргументов, выдвинутых в другой работе А. Н. Фрумкина с сотрудниками [3].

В этой статье, во-первых, повторяются уже разобранные ошибочные расчеты «равновесного» давления атомного водорода и, кроме того, производятся дополнительные расчеты, основанные также на явной методической ошибке. В моей работе с В. В. Монблановой и с С. В. Кирилловой дается расчет предельного выхода (количества) атомного водорода, отвечающего полной величине водородного перенапряжения. Эта задача лежит в пределах первого начала и решается следующим образом: если величина перенапряжения составляет 0,7—1,2 V, а свободная энергия образования Н-атома равна 2,06 eV, то наибольший возможный выход Н-атомов при поляризации составляет от $\frac{0,7}{2,06}$ 100% до $\frac{1,2}{2,06}$ 100%, т. е. от 35 до 60%**.

---

* Из-за возможности осуществления при одинаковой температуре и давлении двух различных равновесных состояний одной и той же системы — в присутствии и отсутствии заполяризованного катода.

** Эти цифры означают, что указанный процент водорода покидает катод в атомарном состоянии; это, конечно, не означает, что стационарный состав водорода в приэлектродном слое отвечает тому же проценту Н-атомов. Если первичным продуктом эмиссии являются разряженные комплексы H_3O, возможность чего была высказана мною, В. П. Лебедевым и Ю. В. Филипповым, то свободную энергию образования Н-атомов нужно исправить на энергию его гидратации, φ_{H_3O}:

$$\Delta F_{H_3O} = \Delta F_H - \varphi_{H_3O} = 2,06 - \varphi_{H_3O}\ \text{eV}.$$

Соответственно этому процентный выход H_3O-комплексов несколько возрастет против указанных цифр для Н-атомов.

По поводу этого расчета А. Н. Фрумкин с сотрудниками пишут: «Мнение Н. И. Кобозева и сотрудников»... (дальше приводится наш расчет) «противоречит закону Нернста, согласно которому концентрация и давление потенциал-определяющего вещества являются экспоненциальной функцией электродного потенциала». Как видно, А. Н. Фрумкин с соавторами впадают в ту же ошибку, которая была допущена в статье В. С. Багоцкого и З. А. Иофа, и, кроме того, смешивают два совершенно разных понятия:

1. Энергетический выход, т. е. количество полученного вещества при электролизе (1-е начало).

2. Равновесную концентрацию или давлению вещества, определяющего потенциал катода (2-е начало).

Ошибочность приведенного выше рассуждения А. Н. Фрумкина с сотрудниками очевидна из следующего: если это рассуждение отнести к выходу вещества, то получается противоречие с первым законом Фарадея, так как тогда оказывается, что количество вещества, например, водорода, полученного электролизом (допустим, на обратимом электроде), не будет пропорционально количеству пропущенного электричества (или затраченной на электролиз энергии), а должно быть экспоненциально связано с потенциалом катода.

Если же это рассуждение отнести к концентрации получающегося вещества, то оно вступает в противоречие со 2-м началом термодинамики, как это уже было показано выше.

На совершенно аналогичном смешении понятий энергетического выхода и равновесной концентрации* основан и ошибочный расчет А. Н. Фрумкиным с сотрудниками возможной доли колебательно возбужденных молекул водорода, покидающих поляризуемый катод ([3], стр. 242).

Такова построенная на теоретических ошибках аргументация, которая дала основание А. Н. Фрумкину выступить на Всесоюзном химическом совещании по электрохимии при АН СССР с критикой моей работы с Н. И. Некрасовым и других исследований в этой области.

Дезориентация, которую мог вызвать этот доклад, и послужила мотивом появления настоящей заметки.

Здесь следует кратко остановиться на вопросе об эмиссии (испарении) Н-атомов с поляризуемого катода и роли этого явления в деполяризации катодов с высоким перенапряжением. Скорость этого процесса, как и всякого процесса десорбции, выразится:

$$v_{\text{эмисс}} = c_{\text{H}} \nu \cdot e^{-\frac{\varphi_{\text{MeH}}}{RT}}, \qquad (3)$$

где c_{H} — поверхностная концентрация Н-атомов на катоде,

ν — частотный фактор, имеющий порядок $\sim 10^{13}$ 1/сек,

φ_{MeH} — энергия связи Н-атома с катодом.

(Как это было показано в наших работах [5], φ_{MeH} в общем случае является функцией c_{H}; здесь мы не будем вводить это уточнение.)

Если энергия связи Me—H достаточно мала, как это имеет место у катодов с значительным перенапряжением (Hg, Pb, Cd), то Н-атомы должны в заметных количествах десорбироваться в раствор; в противном случае имело бы место нарушение основного закона статистики — закона Максвелла—Больцмана или любого другого закона распределения.

Теоретически отрицать, как это делает А. Н. Фрумкин с сотрудниками, заметную эмиссию Н-атомов с металлов, обладающих малой энергией связи Me—H, это то же самое, что отрицать заметное испарение легко летучей жидкости.

Величина энергии связи Н-атома для ртутного катода была найдена мною и Н. И. Некрасовым равной около 10 ккал. Это лежит близко к энергии связи для летучего гидрида ртути, 8,5 ккал (определенной спектроскопически) и долженствующей составлять верхнюю границу φ_{MeH} для жидкой ртути. Поэтому для ртутного катода, без риска преуменьшить прочность связи, можно принять φ_{MeH}, равной от 8 до 10 ккал. Тогда скорость испарения моноатомарного слоя Н-атомов с ртутного катода составит величину, эквивалентную плотности тока от 600 до 1500 А/см². Отсюда видно, что при обычных плотностях поляризующего тока (обычно ниже 0,1 А/см²) достаточно незначительного заполнения поверхности ртути Н-атомами, чтобы отвести через их

* Подчеркнем, что при обсуждении вопроса об индицировании атомного или возбужденного водорода при помощи индикаторов (суспензии (WO_3), а также об электровосстановлении, существен именно выход Н-атомов с катода, а не их стационарная концентрация в приэлектродном слое. Это ясно из того, что в присутствии энергичных акцепторов атомного водорода возврат Н-атомов на катод и их рекомбинация в приэлектродном слое сильно подавляются за счет перехвата атомного водорода молекулами акцептора. На это указывают большие выходы при электровосстановлении на катодах с высоким перенапряжением, достигающие 80—90% по току.

испарение весь поляризующий ток. Стационарная концентрация Н-атомов на катоде (c_H), достаточная для такого отвода тока, найдется из уравнения:

$$i \approx 96540 \cdot 10^{13} e^{-\frac{\varphi_{MeH}}{RT}} \cdot c_H, \qquad (4)$$

откуда

$$c_H \frac{\text{г-ат.}}{\text{см}^2} \approx i \cdot 10^{-8} e^{\frac{\varphi_{MeH}}{RT}}. \qquad (5)$$

Для

$$\varphi_{MeH} = 8 - 10 \text{ ккал} \quad \text{и} \quad T = 300^\circ\text{K}.$$

Получим

$$c_H \approx 1{,}8 \cdot 10^{-11} i \text{ до } 6{,}4 \cdot 10^{-13} i \frac{\text{г-ат.}}{\text{см}^2}. \qquad (6)$$

Так как число г-атомов водорода на 1 см² моноатомарного слоя составит около 10^{-8}, то найденные величины отвечают степеням заполнения (округляя до ближайшего порядка):

$$\alpha_H \approx 10^{-3} i \text{ до } 10^{-4} i. \qquad (7)$$

Для плотности тока 0,1 А/см² это составит от 10^{-4} до 10^{-5} долей моноатомарного слоя.

На основании своих измерений (электрокапиллярных кривых, кривых заряжения, емкости при переменном токе) А. Н. Фрумкин с сотрудниками приходят к тем же величинам заполнения: «концентрация адсорбированного водорода на поверхности поляризованного ртутного электрода... не превышает нескольких десятичных от того количества, которое было бы необходимо для заполнения поверхности электрода...» ([3], стр. 243). Однако из этого факта они делают неправильный вывод о несущественной роли адсорбированных водородных атомов из-за их малой концентрации, в то время как этого количества достаточно, чтобы через эмиссию Н-атомов обеспечить всю деполяризацию катода, т. е. десорбцию разряжающегося водорода*. Но А. Н. Фрумкин с сотрудниками не задаются естественным вопросом: какой же процесс осуществляет столь энергичную десорбцию водорода с поверхности ртути? При этом авторы не замечают, что их же данные о небольшой степени заполнения водородом поверхности ртутного катода (и ему аналогичных), в сущности, однозначно решают вопрос в пользу эмиссии Н-атомов в раствор, как основного механизма деполяризации таких катодов.

Действительно, для того чтобы эмиссия Н-атомов при малой энергии связи Me—H была все же подавлена, необходимо существование параллельного и значительно более энергичного механизма десорбции. Поставим вопрос, какой же другой механизм способен дать более энергичную деполяризацию катодов высокого перенапряжения, чем эмиссия Н-атомов, не вступая в противоречие с основными свойствами таких катодов — малой энергией связи Me—H и небольшой концентрацией адсорбированного водорода?

Обычный рекомбинационный механизм: $Me\text{—}H \xrightarrow{H} Me + H_2$, в случае катодов с большим перенапряжением не может конкурировать с эмиссионным, так как он требует достаточной концентрации адсорбированного водорода, т. е. значительной энергии связи Me —H.

Механизм электрохимической рекомбинации $Me^{H}_{\ominus} + H_3O^+ \rightarrow Me + H_2 + H_2O$, выдвинутый мною и Н. И. Некрасовым, и впоследствии использованный А. Н. Фрумкиным с сотрудниками и Хиклингом и Солтом, пригоден здесь еще менее, так как, чтобы быть эффективным, он требует еще больших концентраций адсорбированных Н-атомов, т. е. также большой энергии связи Me—H и, кроме того, значительных плотностей тока.

В моей работе с Н. И. Некрасовым этот механизм отнесен именно к металлам с небольшим перенапряжением и к большим плотностям тока. Расчет показывает, что в слу-

* Процесс испарения рассматривается нами как необратимый. Частичный возврат Н-атомов из раствора на поверхность возможен, но не должен быть значительным из-за совместного действия рекомбинации (в растворе), диффузии и конвекции. В этом случае уравнение (4) напишется:

$$i \approx 96540 \cdot c_H \nu e^{-\frac{\varphi_{MeH}}{RT}} (1 - \gamma), \qquad (4a)$$

где γ—вероятность возврата испарившегося Н-атома на катод. Очевидно, что в реальных условиях электролиза γ заметно меньше единицы.

чае ртути временный интервал между попаданиями разряжающихся H^+-ионов вблизи адсорбированного Н-атома (приблизительно на площади молекулы H_2), в несколько десятков тысяч раз больше длительности жизни адсорбированного Н-атома; таким образом, у разрядившегося и адсорбировавшегося на ртутном катоде водородного атома практически нет шансов дождаться разрядки вблизи него другого партнера. Поэтому ссылка на этот механизм для случая ртути, имеющаяся в статье В. С. Багоцкого, З. А. Иофа и А. Н. Фрумкина ([3], стр. 243), совершенно несостоятельна.

Резюмируя, можно сказать, что до сих пор не предложено никакого другого механизма, кроме эмиссионного, способного объяснить деполяризацию катодов высокого перенапряжения, т. е. их освобождение от газового заряда с требуемой опытом весьма большой скоростью; повидимому, такого механизма и не существует *

Построение полноценной теории электродных процессов не может быть осуществлено при искусственном отрыве процесса поляризации от процесса деполяризации.

Крупным недостатком работ А. Н. Фрумкина с сотрудниками является разрыв этих двух сторон электрохимического процесса. Это ведет к серьезным теоретическим ошибкам и создает неправильную ориентацию в разработке проблемы перенапряжения и связанных с ней важных вопросов электрохимии.

Москва

Поступила
24.II.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Кобозев и В. В. Монблановa, Журн. физ. хим., 22, 1511, 1948.
2. В. С. Багоцкий и З. А. Иофа, ДАН, 53, 443, 1946.
3. В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. хим., 21, 241, 1947.
4. Н. И. Кобозев, В. В. Монблановa и С. В. Кириллова, Журн. физ. хим., 20. 653, 1946.
5. Н. И. Кобозев и Ю. М. Гольдфельд, Журн. физ. хим., 10, 261, 1937, 15, 257, 276, 1941.

* Единственной здесь возможностью, кроме эмиссионного механизма, является разрядка путем туннельного перехода электронов к H_3O^+-ионам двойного слоя (по Гернею). В этом случае все атомы после разрядки оказываются свободными, т. е. как бы испарившимися с катода. В отношении десорбции этот механизм может рассматриваться как частный случай нашего при $\varphi_{Me\,II}=0$. С физической стороны механизм Гернея является мало правдоподобным.