ОТВЕТ Н. И. КОБОЗЕВУ

А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа и В. С. Багоцкий

В 1948 г. Н. И. Кобозев совместно с В. В. Монблановой [1] опубликовал возражения по поводу экспериментальной части наших статей [2, 3], в которых были подвергнуты критике некоторые стороны теории водородного перенапряжения Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова [4]. В сообщении Н. И. Кобозева и В. В. Монблановой указывалось, что наша теоретическая аргументация будет разобрана особо. Мы воздержались от ответа на сообщение Н. И. Кобозева и В. В. Монблановой, ожидая опубликования этого обещанного разбора, так как считали нецелесообразным возвращаться несколько раз к одному и тому же вопросу. В настоящем сообщении в связи с появлением статьи Н. И. Кобозева [5] мы остановимся подробнее на обосновании высказанных нами ранее мнений и подвергнем теорию Н. И. Кобозева более детальному разбору.

Теория водородного перенапряжения Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова

В своей теории водородного перенапряжения Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов выдвигают представление о том, что на металлических катодах стадия разряда ионов водорода, как и обратная реакция

$$H_3O^+ + e \gtrless H_{адс} + H_2O, \qquad (1)$$

протекают с большой скоростью, т. е. что в процессе электролитического выделения водорода между ионами водорода в растворе и атомами водорода, адсорбированными на поверхности электрода, устанавливается равновесие. Возникновение перенапряжения (т. е. сдвиг потенциала электрода в отрицательную сторону) связывается, таким образом, с увеличением стационарной поверхностной концентрации атомарного водорода, происходящим вследствие того, что процесс удаления избыточных адсорбированных атомов с поверхности электрода протекает с ограниченной скоростью. Авторы принимают три возможных механизма удаления атомов водорода с поверхности:

а) путем непосредственной десорбции в атомарном состоянии («испарение» или «эмиссия» атомов)

$$H_{адс} \rightarrow H, \qquad (2)$$

б) путем десорбции в молекулярном виде, т. е. после акта рекомбинации двух атомов в молекулу

$$2H_{адс} \rightarrow H_{2\,адс} \rightarrow H_2, \qquad (3)$$

в) путем взаимодействия с разряжающимся ионом водорода (так называемая электрохимическая десорбция или рекомбинация) *

$$H_{адс} + H_3O^+ + e \rightarrow H_2 + H_2O. \qquad (4)$$

На металлах с низкими значениями перенапряжения (например на платине), согласно Н. И. Кобозеву и Н. И. Некрасову, основное значение имеет третий путь удаления адсорбированных атомов, в то время как на металлах с высоким перенапряжением (например на ртути) преобладает первый путь, т. е. процесс перехода свободных атомов водорода с поверхности электрода в приэлектродный слой раствора.

---

* Теория электрохимической десорбции была предложена чешским ученым Гейровским в 1925 г. [6]. Гейровский, как и впоследствии Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов, принимал при этом, что адсорбированные атомы водорода находятся в равновесии с ионами H^+ в растворе. Напротив, в работе А. Н. Фрумкина [7] рассматривалось сочетание замедленного разряда иона водорода с электрохимической десорбцией. Таким образом, замечание Н. И. Кобозева об использовании развитых им представлений об электрохимической десорбции А. Н. Фрумкиным и сотрудниками лишено всякого основания.

В работе Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова было впервые учтено влияние энергии адсорбции атомарного водорода на кинетику процессов его удаления с поверхности электрода, а также было указано на возможность одновременного протекания нескольких параллельных процессов удаления водорода, что является ее положительной стороной. Однако многие и притом основные положения этой теории совершенно неприемлемы. К их числу относится

1) утверждение о том, что реакция разряда (1) в условиях электролиза протекает обратимо и что возникновение перенапряжения во всех случаях обусловлено только замедленностью удаления адсорбированных атомов водорода, т. е. замедленностью одной из стадий (2), (3) или (4);

2) утверждение о том, что одним из реальных путей удаления адсорбированного водорода является его десорбция в атомарном состоянии, т. е. процесс (2).

Первое положение противоречит всему богатому опытному материалу по кинетике выделения водорода, накопленному в течение нескольких десятилетий в работах, главным образом, советских электрохимиков. Этими работами было показано, что совокупность наблюдаемых на опыте кинетических закономерностей для большинства металлов может быть объяснена только в том случае, если предположить, что замедленность стадии разряда водородных ионов (1) является основной, а для металлов с высоким перенапряжением — и единственной причиной возникновения водородного перенапряжения. Кроме того, прямыми измерениями скорости стадии разряда водородных ионов было доказано, что эта стадия действительно протекает с ограниченной скоростью.

Необходимо отметить, что теория Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова не в состоянии объяснить такие важные кинетические закономерности, как зависимость перенапряжения от плотности тока и от состава раствора. Так, по этой теории для ртутного электрода, на котором кинетика должна определяться стадией (2), коэффициент $\frac{\partial \eta}{\partial \ln i}$ (где η — величина перенапряжения, i — плотность тока) равен 0,059 V *, в то время как опытные данные всех авторов приводят к вдвое большему значению этого коэффициента. По Н. И. Кобозеву и Н. И. Некрасову величина перенапряжения не должна зависеть от состава раствора. В действительности изменением состава раствора можно вызвать изменение перенапряжения на ртутном электроде в пределах 0,7—0,8 V, т. е. влияние состава раствора сравнимо с влиянием материала электрода. Вопросы эти неоднократно разбирались в последнее время [8]; мы не имеем здесь возможности останавливаться на них подробнее. Укажем только, что большой и разнообразный опытный материал по влиянию природы раствора, собранный для ртутного электрода, показывает неправильность вышеуказанного основного вывода из представлений Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова и полностью согласуется с теорией, согласно которой скорость процесса выделения водорода определяется не стадией (2) или какой-либо другой стадией удаления, а стадией разряда.

Второе спорное положение теории Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова—о появлении атомного водорода в объеме раствора—является основным предметом настоящей дискуссии. В подтверждение этого положения авторы приводят ряд опытных данных и теоретических рассуждений, на которых мы сейчас остановимся.

Опытные данные

Основным опытным доказательством своего предположения Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов считают явление восстановления суспензии WO_3 на катодах с высоким перенапряжением, которое, по их мнению, обусловлено свободными атомами водорода, покинувшими поверхность металла и находящимися в приэлектродном слое раствора. Восстановление частичек WO_3 может быть легко наблюдено визуально по изменению их окраски от желтой до интенсивно синей.

Нами было показано [2], что восстановление частичек WO_3 происходит только в том случае, если они непосредственно соприкасаются с электродом. При расстоянии частички в 0,1 мм от поверхности электрода никакого восстановления не наблюдается. С другой стороны, достаточно соприкосновения частички с электродом хотя бы в одной точке для того, чтобы произошло восстановление участков

---

* Это непосредственно следует из заимствованного у Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова уравнения (10), так как скорость испарения, а следовательно, и плотность тока пропорциональны величине c_H. Вывод этот предполагает, что к адсорбированным на поверхности ртути атомам H применимы законы идеальных газов и что, следовательно, можно пренебречь взаимодействием между этими атомами. При тех малых концентрациях адсорбированного водорода, с которыми мы имеем дело в случае ртутного электрода, допущение это, из которого исходили Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов и которое используем и мы, совершенно законно.

поверхности, находящихся на сравнительно больших (1—2 мм) расстояниях от поверхности электрода.

Основываясь на этих, а также других наблюдениях и учитывая, что WO_3 обладает заметной электронной проводимостью, мы пришли к выводу, что восстановление этого вещества является непосредственной (первичной) электрохимической реакцией и не связано с вторичным действием свободного атомарного водорода. Уравнение этой реакции может быть написано в виде:

$$2WO_3 + 2H_3O^+ + 2e \rightarrow W_2O_5 + 3H_2O. \quad (5)$$

Протекание реакции по такому механизму обусловлено сравнительно легким перемещением электронов внутри частицы WO_3 от места ее контакта с ртутным электродом до любого участка ее поверхности, на котором происходит реакция восстановления, а также движением ионов (но не свободных атомов) водорода в растворе.

Заметим, что по аналогичному механизму происходят процессы восстановления и других хорошо изученных полупроводников с электронной проводимостью, находящих широкое применение в химических источниках тока (как, например, Ni_2O_3, MnO_2 и др.).

Возражения Н. И. Кобозева против наших опытов сводятся в основном к следующему: даже при протекании восстановления WO_3 через свободный атомарный водород последний не мог бы достигнуть частичек, находящихся на расстоянии 0,1 мм от поверхности электрода (вследствие малой продолжительности жизни свободных атомов водорода); отсутствие восстановления таких частичек поэтому еще не является опровержением представления о появлении свободного атомарного водорода на более близких расстояниях от поверхности электрода. Это возражение, однако, не затрагивает основного вывода из наших опытов, заключающегося в том, что при контакте частички WO_3 с электродом восстанавливаются все участки ее поверхности, т. е. и такие участки, которые находятся от электрода на расстоянии в несколько миллиметров. Так как, даже согласно Н. И. Кобозеву, атомарный водород не диффундирует с электрода на такие расстояния в глубь раствора, единственным возможным механизмом восстановления в этом случае является упомянутый электрохимический. При наличии возможности протекания реакции по указанному электрохимическому механизму восстановление суспензии WO_3 ничего не говорит о присутствии атомарного водорода (или какого-либо другого восстановителя) в объеме раствора, так как соприкосновение частички WO_3 в одной точке с электродом уже обеспечивает возможность ее полного восстановления. Таким образом реакция восстановления WO_3 не может служить опытным доказательством предположения о десорбции атомарного водорода.

В подтверждение своих представлений Н. И. Кобозев и В. В. Монбланова указывают на поведение других твердых веществ, в частности щавелевокислого кальция и двуокиси марганца. По поводу первого вещества авторы утверждают, что оно, несмотря на отсутствие электронной проводимости, заметно (на 10—20%) восстанавливается на амальгамированном электроде. К сожалению, нам не удалось подтвердить это наблюдение; специально поставленные опыты не показали заметного восстановления твердого щавелевокислого кальция на ртутном катоде. Н. И. Кобозев и В. В. Монбланова не приводят никаких указаний о примененной ими методике, и, следовательно, условия наших опытов возможно, отличались от их условий, так что окончательные выводы можно будет сделать только после появления более подробной публикации. Укажем, однако, что в лаборатории электрохимии МГУ была исследована кинетика электровосстановления растворенных оксалатов и щавелевой кислоты. При этом оказалось, что элементарный акт электровосстановления, определяющий кинетику процесса в целом, заключается в присоединении электрона к недиссоциированной молекуле $H_2C_2O_4$; независимость скорости реакции от pH раствора при постоянной концентрации этих молекул показывает, что ни ионы, ни атомы водорода в этой стадии процесса не участвуют. Этот результат заставляет еще более усомниться в правильности утверждения о восстановлении щавелевокислого кальция атомарным водородом.

Что касается второго вещества, которое якобы не восстанавливается несмотря на наличие электронной проводимости, то из многолетней практики производства гальванических элементов известно, что легкость восстановления MnO_2 зависит от условий контакта между зернами этого вещества и токоотводом. При хорошем контакте это вещество прекрасно восстанавливается, и реакция эта широко применяется в гальванических элементах. При ухудшении контакта реакция восстановления может сильно затормозиться, и в случае применения суспензий MnO_2 скорость ее, возможно, мала. Отметим еще, что начальные стадии восстановления MnO_2 не могут быть так легко прослежены визуально, как при восстановлении WO_3, сопровождающемся резким изменением окраски. При сравнении поведения различных суспензий нужно, наконец, иметь в виду, что условия контакта частиц с катодом, а следовательно, и скорость электровосстановления, зависят от природы вещества суспензии и могут отличаться, например, в случаях WO_3 и MnO_2.

Из сказанного вытекает, что соображения о поведении щавелевокислого кальция и двуокиси марганца, приведенные Н. И. Кобозевым и В. В. Монблановой, ничем не подтверждают гипотезы о присутствии свободного атомарного водорода в приэлектродном слое раствора. Появление свободного атомарного водорода скорее, чем по электровосстановлению суспензий, могло бы обнаружиться по инициированию цепных реакций полимеризации растворенных органических веществ. Такие реакции действительно наблюдаются в растворах при катодном выделении водорода, особенно на металлах с высоким перенапряжением, хотя и протекают с малым «выходом» (отношение числа возникающих цепей к числу выделяющихся молекул H_2 мало, порядка 10^{-7}). Однако и в этом случае вероятнее, что реакция начинается на поверхности и в объем переходит не атом водорода, а органический радикал [9].

Теоретический расчет скорости испарения атомов водорода

В статьях Н. И. Кобозева и сотрудников, а также в статье В. С. Багоцкого и З. А. Иофа имеется ряд расчетов возможной скорости «испарения» атомов водорода с поверхности металлического электрода, на котором они были адсорбированы. Такого рода расчеты должны существенно способствовать решению вопроса о том, могут ли атомы водорода десорбироваться с электрода с достаточной скоростью, чтобы обеспечить отвод образующегося при разряде водорода, т. е. может ли реакция (2) играть заметную роль в процессе удаления водорода с поверхности электрода. Ввиду этого мы вкратце рассмотрим основные допущения, положенные в их основу.

Скорость десорбции, согласно Н. И. Кобозеву, может быть рассчитана по формуле

$$v_{\text{эмисс}} = \nu c_{\text{H}}\, e^{-\frac{\varphi_{\text{MeH}}}{RT}}, \qquad (6)$$

где ν — частотный фактор, равный $10^{10} - 10^{11}$ [4] или 10^{13} [5],

c_{H} — стационарная концентрация атомов водорода на поверхности электрода и

φ_{MeH} — энергия адсорбции атомов водорода на данном металле *.

Величины c_{H} и φ_{MeH}, фигурирующие в этом уравнении, связаны между собой. Уточним характер этой связи.

Согласно уравнению адсорбционной изотермы

$$c_{\text{H}} = c_{\text{H}}^{\infty} \frac{Bp_{\text{H}}\, e^{\frac{\varphi_{\text{MeH}}}{RT}}}{1 + Bp_{\text{H}}\, e^{\frac{\varphi_{\text{MeH}}}{RT}}},$$

где c_{H}^{∞} — величина предельной адсорбции атомарного водорода — (10^{-8} молей / см^2 по Н. И. Кобозеву и Н. И. Некрасову), B — постоянный коэффициент, который может быть вычислен при помощи статистических методов [см. уравнение (11)]. p_{H} — давление атомарного водорода, которое отвечало бы равновесию с адсорбированным водородом.

Согласно основному предположению теории Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова о том, что в ходе электролиза осуществляется равновесие (1) между величиной перенапряжения η, равновесным потенциалом атомарного водорода при атмосферном давлении $E_{\text{a}} = -2{,}096$ [2] и величиной p_{H}, выраженной в атмосферах, существует соотношение

$$\eta = -E_{\text{a}} + \frac{RT}{F} \ln p_{\text{H}}, \qquad (7)$$

---

* В своей последней статье [5] Н. И. Кобозев обозначает через φ_{MeH} энергию связи Me—H. Н. Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов пользуются в своих расчетах величиной q, обозначающей стандартное изменение свободной энергии атома водорода при адсорбции, не делая, однако, строгого различия между свободными и полными энергиями (ср. стр. 537 [4]). В наших расчетах, следуя последней статье Н. И. Кобозева, мы будем понимать под φ_{MeH} энергию связи, т. е. изменение энергии, соответствующее адсорбции атома водорода при абсолютном нуле.

не зависящее от природы металла. Более подробный анализ физического смысла величины p_H дан ниже.

При малом заполнении поверхности

$$c_H = c_H^{\infty} B p_H e^{\frac{\varphi_{MeH}}{RT}}. \quad (8)$$

Из уравнений (6) и (8) следует, что в этом случае скорость испарения имеет при данном p_H значение, не зависящее от энергии адсорбции,

$$v_{эмисс} = c_H^{\infty} B \nu p_H. \quad (9)$$

Результат этот совпадает с выводом Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова, согласно которому перенапряжение при чисто эмиссионном механизме десорбции не зависит от природы металла. Действительно, в этом случае равным значениям плотности тока соответствуют равные значения $v_{эмисс}$, а последним, согласно уравнениям (9) и (7), равные значения η, не зависящие от природы металла.

Уравнение (9) определяет, однако, лишь максимально возможную величину $v_{эмисс}$, поскольку применимость уравнения (8) предполагает, что не происходит удаления водорода с поверхности иными способами, кроме эмиссии атомарного водорода. В работе Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова делается попытка рассчитать поверхностную концентрацию и скорость испарения при одновременном протекании процессов испарения, рекомбинации и электрохимической десорбции. Мы остановимся далее на разборе некоторых допущений, на которых основан этот вывод. Здесь же необходимо подчеркнуть, что по Н. И. Кобозеву и Н. И. Некрасову скорость испарения $v_{эмисс}$ не зависит от φ_{MeH} только при $\varphi_{MeH} \leqslant 10$ ккал; а при $\varphi_{MeH} \geqslant 15$ ккал уменьшается практически до нуля (см. рис. 7 и табл. 3 на стр. 540 цитированной работы). Последнее вызвано относительным ускорением других механизмов десорбции по сравнению с эмиссионным.

Таким образом, по Н. И. Кобозеву и Н. И. Некрасову, эмиссионный путь удаления адсорбированного водорода может иметь значение только для металлов, для которых $\varphi_{MeH} \leqslant 15$ ккал. К этим металлам авторы причисляют Sn, Cd, Pd, Zn и Hg. Мы покажем в дальнейшем, что даже максимально возможная скорость «испарения» атомов H (для металлов с низкой энергией адсорбции), вычисленная по уравнению (6) или по уравнению (9), столь мала, что не может обеспечить отвод атомов водорода, образовавшихся при разряде, но сначала остановимся на вопросе о величине энергии адсорбции.

В своей работе Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов принимают для энергии адсорбции водорода на ртути и других указанных металлах значение $\varphi_{MeH} = 10$ ккал. Это значение подсказывается в рамках рассматриваемой теории следующим качественным соображением. По теории Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова величина перенапряжения связана с энергией адсорбции соотношением

$$\eta = \text{const} - \frac{\varphi_{MeH}}{F} + \frac{RT}{F} \ln c_H \quad (10)$$

[уравнение (5), стр. 531 [4], обозначения наши]. По Н. И. Кобозеву и Н. И. Некрасову при $\varphi_{MeH} \leqslant 10$ ккал перенапряжение не зависит от φ_{MeH} [так как изменение второго и третьего членов правой части компенсируются, см. уравнение (6)], в то время как при $\varphi_{MeH} \gg 15$ ккал η меняется практически линейно с φ_{MeH} (т. е. третий член принимает почти постоянное значение). Так как « . . . металлы с малой энергией связи и поэтому с большой испаряемостью H-атомов Sn, Cd, Pb, Zn, Hg образуют группу, которая характеризуется, например, общим значением перенапряжения», а это последнее, по теории Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова, возможно только для $\varphi_{MeH} \leqslant 10$ ккал, то значение $\varphi_{MeH} = 10$ ккал и приписывается данной группе металлов.

На самом деле, однако, это значение энергии адсорбции занижено. Оно противоречит ряду опытных данных, а также выводам из разбираемой теории. Так, константы a в уравнении перенапряжения (т. е. значение перенапряжения при плотности тока $i = 1$ А/см^2) по современным данным в кислых растворах для цинка равны 1,24 V, для ртути 1,41 V и для свинца 1,56 V, т. е. перенапряжения на этих металлах существенно различны, что несовместимо с предположениями Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова. Еще большее противоречие с этими предположениями получается, если сравнить значения для платины и для ртути. По наиболее точным данным для активной поверхности платины в щелочных растворах $a = 0{,}31$ V,

а в кислых $a = 0{,}1$ V*, для ртути в щелочном растворе $a = 1{,}51$ V, в кислом $a = 1{,}41$ V. Разница в величинах перенапряжения составляет, следовательно, 1,2 V в щелочных растворах и 1,3 V в кислых. Если принять значение 1,3 V и то же значение $\varphi_{\text{МеН}}$ для платины, которое принимают Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов и которое несомненно занижено, $\varphi_{\text{МеН}} = 50$ ккал, то и в этом, наименее благоприятном случае, проводя расчет по графику, выражающему зависимость перенапряжения от $\varphi_{\text{МеН}}$, согласно Н. И. Кобозеву и Н. И. Некрасову ([4], рис. 8, стр. 540), получаем для ртути $\varphi_{\text{МеН}}$ равным не 10, а 19 ккал**. Этот вывод очень существенен, так как по Н. И. Кобозеву и Н. И. Некрасову, при $\varphi_{\text{МеН}} \geqslant 15$ ккал «практически все атомы покидают металл уже после соединения в молекулу» ([4], стр. 540 ***).

Нужно еще отметить, что вычисленные нами по Н. И. Кобозеву и Н. И. Некрасову значения $\varphi_{\text{МеН}}$ для электродов с высоким перенапряжением относятся к чистым поверхностям металлов. В опытах указанных авторов величина перенапряжения была гораздо ниже. Так, потенциал свинцового электрода (для ртути данные не приводятся) при плотности тока 0,01 А/см² равнялся — 0,60 V, что соответствует величине $a = 0{,}84$ V. Такое значение a, применяя график Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова, приводит к $\varphi_{\text{МеН}} = 33$ ккал.

В последней статье Н. И. Кобозева величина $\varphi_{\text{МеН}} = 10$ ккал для ртути дополнительно обосновывается утверждением, согласно которому энергия связи для лету-

---

* Значения для платины исправлены на концентрационную поляризацию по выделяющемуся водороду. Без такого исправления получаются более высокие значения a для платины, а следовательно, в конечном счете и более высокие значения для величины $\varphi_{\text{МеН}}$ в случае ртути. К более высоким значениям $\varphi_{\text{МеН}}$ мы также придем, если в нашем расчете в качестве «эталона сравнения», т. е. металла, для которого величина $\varphi_{\text{МеН}}$ известна, возьмем не платину, а никель.

** Согласно теории замедленного разряда между η и энергией адсорбции атомарного водорода имеет место соотношение, отличающееся от уравнения (10) отсутствием члена с c_{H} в правой части:

$$\eta = \text{const} - \frac{\varphi_{\text{МеН}}}{F}.$$

Из повидимому наиболее надежных данных А. Майдановской и Б. П. Брунса [10] получается для дифференциальной теплоты адсорбции H_2 на платине при атмосферном давлении величина 10—11 ккал и, пренебрегая зависимостью теплоты адсорбции от температуры, значение $\varphi_{\text{МеН}}$ для платины $52 + \frac{10}{2} = 57$ ккал. Отсюда, принимая, как и выше, разность величин a для платины и ртути равной 1,3 V, находим величину энергии связи для ртути $57 - 1{,}3 \cdot 23 = 27$ ккал. Полученное значение, вероятно, не очень сильно отличается от истинного, несмотря на приближенный характер расчета.

*** Противоречие между расчетами Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова и опытными данными для ртути становится еще более ясным, если обратить внимание на следующее. Величина перенапряжения при чисто эмиссионном механизме десорбции согласно Н. И. Кобозеву и Н. И. Некрасову выражается соотношением

$$\eta = 2{,}17 + \frac{RT}{F} \ln 1{,}3 \cdot 10^{-7} i \qquad \text{(а)}$$

уравнение (28), стр. 540—541, [4] обозначения наши]. Согласно уравнению (а) при плотности тока $i = 10^{-3}$ А/см² перенапряжение равно 1,59 V, между тем как опытное значение перенапряжения для чистой поверхности ртути при той же плотности тока равно 1,06 V, т. е. на полвольта ниже. Такое расхождение, на первый взгляд, представляется удивительным, так как первый член в правой части уравнения (а) был получен Н. И. Кобозевым и Н. И. Некрасовым из значений постоянных в формуле $\eta = 1{,}34 + 0{,}12 \lg i$, выражающей результаты измерения η на ртути Боудена и Райдиля, довольно близкие к истинным. При этом расчете Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов, повидимому, не учли, что значение коэффициента перед логарифмом в уравнение (а), полученное ими, в два раза меньше опытного. В результате, как легко убедиться, значения перенапряжения высчитанные по уравнению (а), совпадают со значениями, полученными по Боудену и Райдилю только при $i = 10^7$ А/см².

чего гидрида ртути, равная по спектроскопическим данным 8—10 ккал, должна составлять верхнюю границу энергии связи Me — H для жидкой ртути. Это категорическое утверждение в действительности совершенно произвольно. Атом ртути не обладает неспаренными электронами, что должно привести к снижению энергии связи Hg — H за счет энергии, необходимой для возбуждения валентного электрона ртути. Эта затрата энергии отпадает в случае присоединения атома водорода к металлической ртути. Это, а также другие соображения показывают, что из величины энергии связи атома водорода с атомом ртути нельзя сделать выводов о величине энергии связи водорода с металлом, и последняя может значительно превышать первую. Этим опровергается последний довод, приводимый Н. И. Кобозевым в пользу значения $\varphi_{\text{MeH}} = 10$ ккал для ртути.

Из всего вышеуказанного вытекает, что для металлов с высоким значением перенапряжения энергия адсорбции атомарного водорода значительно больше, чем это предполагает Н. И. Кобозев, и скорость «испарения» атомов водорода с поверхности электрода поэтому слишком мала, чтобы играть заметную роль в процессе их удаления.

Последний вывод, однако, не теряет своей силы, даже если воспользоваться явно заниженным значением энергии связи $\varphi_{\text{MeH}} = 10$ ккал, которым пользуется Н. И. Кобозев, т. е. исходить из максимально возможных значений скорости испарения. При вычислении скорости десорбции по формуле (6), принимая $\varphi_{\text{MeH}} = 10$ ккал, Н. И. Кобозев находит [5], что степень заполнения поверхности $\theta = \frac{c_{\text{H}}}{c_{\text{H}}^{\infty}}$ должна равняться $10^{-4} - 10^{-5}$ для того, чтобы $v_{\text{эмисс}}$ отвечало плотности тока в 0,1 А/см²; далее Н. И. Кобозев указывает, что А. Н. Фрумкин с сотрудниками пришел к тем же величинам заполнения поверхности из опытных данных.

Прежде всего отметим, что А. Н. Фрумкин с сотрудниками показал, что адсорбция водорода на ртути не обнаруживается при помощи методики, которая могла бы ее обнаружить при степенях покрытия, превышающих 10^{-4}. Очевидно, этот результат вовсе не доказывает, что степень покрытия равна 10^{-4}, так как она может быть и гораздо меньше этой величины.

В действительности значение степени покрытия $10^{-4} - 10^{-5}$ несовместимо с принятой Н. И. Кобозевым величиной энергии связи, чего он не замечает. Приняв $\varphi_{\text{MeH}} = 10$ ккал, при помощи уравнений (7) и (8) не трудно вычислить степень покрытия поверхности электрода атомами водорода при данном перенапряжении. Постоянная B, необходимая для расчета, может быть найдена статистическим путем.

Как показал М. И. Темкин [11]

$$B = \frac{h^3}{\prod_{i=1}^{i=3}\left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)(2\pi m\, kT)^{3/2} kT}, \qquad (11)$$

где ν_i — частота колебаний адсорбированных атомов водорода, а остальные величины имеют общепринятое значение.

Так как для атомов H $h\nu_i > kT$, то можно считать

$$\prod_{i=1}^{i=3}\left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right) = 1.$$

Таким образом, находим значение $B = 2{,}4 \cdot 10^{-11}$ см²/дин *. При помощи найденного

* Практически то же значение B можно получить из величины частотного фактора $\nu = 10^{13}$, которым пользуется Н. И. Кобозев. Действительно, в равновесии с газообразным атомарным водородом число атомов H, испаряющихся с поверхности, должно равняться числу атомов, конденсирующихся на ней из газовой фазы. Принимая приближенно, что скорость конденсации определяется известной формулой Кнудсена, получаем, пользуясь уравнением (9),

$$Nc_{\text{H}}^{\infty} B\nu p_{\text{H}} = \frac{p_{\text{H}}}{\sqrt{2\pi m\, kT}}$$

и

$$B = \frac{1}{Nc_{\text{H}}^{\infty}\,\nu\sqrt{2\pi m\, kT}}, \qquad (12)$$

где N — число Авогадро. Из (12) следует, принимая $C_{\text{H}}^{\infty} = 10^{-8}$ молей/см², что $B = 2{,}5 \cdot 10^{-11}$. Таким образом используемое нами значение адсорбционного коэффициента B с необходимостью вытекает и из предпосылок теории Н. И. Кобозева.

значения B определим теперь величины заполнения поверхности и скорости испарения Н-атомов в раствор для различных условий опыта.

1) При плотности тока, для которой приведены расчеты в статье Н. И. Кобозева, а именно $i = 0{,}1$ А/см^2, на чистой поверхности ртути в кислом растворе устанавливается перенапряжение $\eta = 1{,}3$ V. Отсюда, согласно уравнению (7), $p_H = 3{,}5 \cdot 10^{-14}$ атм. $= 3{,}5 \cdot 10^{-8}$ дин/см^2 и при $\varphi_{MeH} = 10$ ккал, по уравнению (8) степень заполнения $\theta = 1{,}8 \cdot 10^{-11}$. По уравнению (9) максимальное значение $v_{эмисс} = 0{,}8 \cdot 10^{-13}$ молей/см^2·сек $= 0{,}8 \cdot 10^{-8}$ А/см^2. Последняя величина, согласно вышесказанному, не зависит от значения φ_{MeH}.

Таким образом заполнение поверхности при $\varphi_{MeH} = 10$ ккал, по крайней мере, в 10^6 раз меньше того, которое предполагал Кобозев, а эмиссия Н-атомов при $i = 0{,}1$ А/см^2 могла бы обеспечить только десятимиллионную часть токоотвода.

2) В. С. Багоцкий и З. А. Иофа наблюдали интенсивное посинение WO_3 при $\eta = 0{,}8$ V. Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов приводят значение $\eta \sim 0{,}6$ V для свинцового электрода, в присутствии которого происходило посинение суспензии WO_3. Для этих значений η получаем соответственно p_H равным $10^{-15{,}9}$ и $10^{-19{,}3}$ дин/см^2, откуда при $\varphi_{MeH} = 10$ ккал $\theta = 6 \cdot 10^{-20}$ и $2{,}5 \cdot 10^{-23}$. Максимальные скорости эмиссии $v_{эмисс}$ равны $3 \cdot 10^{-22}$ молей/см^2·сек. $= 180$ атомов/см^2·сек в первом случае и $1{,}2 \cdot 10^{-25}$ молей/см^2·сек $= 0{,}1$ атомов/см^2·сек во втором. При таких скоростях испускания, очевидно, не могло возникнуть доступных наблюдению химических эффектов. Таким образом высокие величины вычисленных скоростей испарения атомарного водорода, к которым приходит Н. И. Кобозев, получаются только в результате комбинирования значений энергии адсорбции и заполнения, которые несовместимы между собой при доступных наблюдению перенапряжениях.

Приведенные здесь расчеты величины заполнения θ при данном φ_{MeH} основаны на статистической теории адсорбции. В работе Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова имеется соотношение, непосредственно вытекающее из основной предпосылки Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова об обратимости процесса разряда, которое также позволяет вычислить величину заполнения при данном перенапряжении и которое мы уже приводили [уравнение (10)]. К сожалению, авторы не использовали его для расчета заполнений, соответствующих опытным значениям η, хотя это казалось бы естественным, а вместо этого предпочли находить ту величину заполнения, которая обеспечила бы токоотвод при сделанных ими предположениях о механизме и кинетике десорбции. Восполним этот пробел, определив, какие величины заполнений получаются непосредственно из уравнения (10) Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова. Величина постоянной в этом уравнении, согласно Н. И. Кобозеву и Н. И. Некрасову, равна (выражая все величины в вольтах)

$$\frac{\bar{D}}{2F} - \frac{RT}{F} \ln \sqrt{c_{H_2}} - \frac{RT}{F} \ln d, \qquad (13)$$

где $\bar{D}$ — свободная энергия диссоциации молекулы водорода, равная 96,7 ккал [12], c_{H_2} — концентрация молекулярного водорода при атмосферном давлении и d — диаметр атома Н, т. е. 0,76 Å. Отсюда, согласно уравнению (10), при $\varphi_{MeH} = 10$ ккал и $c_H^{\infty} = 10^{-8}$ молей/см^2 (заменяя c_H на θ):

$$\eta = (2{,}096 + 0{,}129 + 0{,}480) - 0{,}434 + \frac{RT}{F} \ln c_H = 1{,}80 + \frac{RT}{F} \ln \theta. \qquad (14)$$

Из уравнения (14) легко найти значение θ при заданном η. Для перенапряжений, равных соответственно 1,3; 0,8 и 0,6 V, находим $\theta = 3 \cdot 10^{-9}$, 10^{-17} и $5 \cdot 10^{-21}$. Таким образом, вычисление, полностью основывающееся на теории Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова, приводит к значениям θ, только на два порядка отличающимся от указанных нами выше. Полученные из этих значений заполнений согласно уравнению (6) при $\varphi_{MeH} = 10$ ккал величины $v_{эмисс}$ равны соответственно $1{,}4 \cdot 10^{-11}$; $5 \cdot 10^{-20}$ и $2{,}3 \cdot 10^{-23}$ молей/см^2·сек или $1{,}4 \cdot 10^{-6}$; $5 \cdot 10^{-15}$ и $2{,}3 \cdot 10^{-28}$ А/см^2, т. е. опять-таки на много порядков меньше тех величин, которые могли бы обеспечить токоотвод и вызвать наблюдаемые химические эффекты.

Совпадение между нашим расчетом и расчетом по уравнению (10) может быть еще улучшено, если устранить неясность в выборе стандартных состояний, которая имеется в термодинамическом выводе величины постоянной в уравнении (10) в работе Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова (стр. 530—531). А именно, в выражение (13) вместо $\sqrt{c_H}$ должна входить концентрация атомарного водорода в газовой фазе при атмосферном давлении $(c_H)_{газ}$. Уравнения (10) и (13) соответствуют уравнению (5) Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова, которое получается сопостав-

лением выражений для свободных энергий переходов молекулярного водорода в ион водорода, с одной стороны, и адсорбированного атомарного водорода в ион водорода — с другой [уравнение (2) и (4) Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова]. Для получения этих выражений Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов в обоих случаях переводят водород сначала в свободный атомарный водород, затем ионизируют последний и гидратируют образующийся ион H^+. Однако стандартными состояниями газов, к которым относится свободная энергия диссоциации молекулы водорода на атомы, обозначаемая Н. И. Кобозевым и Н. И. Некрасовым через $\bar{D}$, являются состояния при атмосферном давлении, а не при концентрации, равной единице. Поэтому член $RT \ln \sqrt{c_{H_2}}$ вообще не должен появиться при расчете свободной энергии. При расчете же свободной энергии перехода от адсорбированного водорода к иону водорода Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов принимают в качестве стандартного состояния свободного атомарного водорода состояние, при котором концентрация его равнялась бы единице, хотя и не оговаривают этого. Поэтому, для того чтобы при сопоставлении свободных энергий обеих реакций можно было исключить свободные энергии стадий, следующих за получением свободного атомарного водорода (ионизация и гидратация), необходимо привести атомарный водород с давления, равного 1 атм, при котором он получается, если затратить при диссоциации молекулярного водорода свободную энергию $\bar{D}$, к давлению, соответствующему концентрации, равной единице. Выигрываемая при этом работа равна $RT \ln (c_H)_{газ}$, что и приводит к появлению соответствующего члена в выражении для свободной энергии ионизации молекулярного водорода, а следовательно, и в выражении постоянной в уравнении (10)*.

Выражение (13) нужно поэтому заменить на

$$\frac{\bar{D}}{2F} - \frac{RT}{F} \ln (c_H)_{газ} - \frac{RT}{F} \ln d \qquad (15)$$

и соответственно уравнение (14) на

$$\eta = (2{,}096 + 0{,}259 + 0{,}480) - 0{,}434 + \frac{RT}{F} \ln c_H = 1{,}93 + \frac{RT}{F} \ln \theta. \qquad (16)$$

Расчет, проведенный по исправленному уравнению (16), приводит к величинам заполнений и скоростей испарения атомов Н, которые уже полностью совпадают с приведенными выше. Так, при $\eta = 1{,}3$ из уравнения (16) получается $\theta = 2{,}2 \cdot 10^{-11}$ и отсюда при $\varphi_{MeH} = 10$ ккал из уравнения (6) $v_{эмисс} = 10^{-13}$ молей/см^2·сек. $= 10^{-8}$ А/см^2.

В статье В. С. Багоцкого и З. А. Иофа расчет максимально возможной скорости десорбции атомарного водорода был проведен несколько иным методом, который приводит, однако, к тем же самым значениям скорости испарения, что и расчет, основанный на использовании уравнений (7) и (9). Указанный метод подвергся критике Н. И. Кобозевым. По Н. И. Кобозеву, В. С. Багоцкий и З. А. Иофа не учли, что «... термодинамика... принципиально не способна установить промежуточные состояния системы». Однако Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов вычисляют чисто термодинамическим путем поверхностную концентрацию адсорбированного атомарного водорода и, как было только что показано, формулы Кобозева и Некрасова в действительности ведут к значениям θ, а следовательно, и $v_{эмисс}$, близким к полученным нами. Такое совпадение, несмотря на неточность соотношений Кобозева и Некрасова, естественно, поскольку и в нашем расчете мы сохраняли основную предпосылку Кобозева и Некрасова о существовании равновесия между адсорбированным водородом и ионами водорода в растворе. Таким образом, эта часть критики Кобозева совершенно несостоятельна.

Так же несостоятельна его критика вычисления величины r_H, основанная на том, что при этом вычислении не делается различия между равновесным и стационарным состояниями системы. Вычисление это, проведенное на основе предпосылок теории Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова, вовсе не предполагает реального осуще-

---

* Ошибочность расчета Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова особенно ясна из того, что этот расчет, в конце концов, приводит к выражению для разности потенциалов электродов, обратимых соответственно относительно атомарного водорода при атмосферном давлении и молекулярного водорода при тех же условиях, которое отличается от величины $\frac{\bar{D}}{2F}$ на член $\frac{RT}{F} \ln \frac{(c_H)_{газ}}{\sqrt{c_{H_2}}}$ [уравнение (32) на стр. 541 [4].

ствления равновесия между адсорбированными атомами водорода и свободными атомами водорода в объеме раствора. Поэтому рассуждения Н. И. Кобозева в его последнем письме в редакцию о якобы имеющемся противоречии между нашими выводами и законами термодинамики, ни на чем не основаны, и нет надобности на них дальше останавливаться.

Величина p_H — «равновесное давление атомарного водорода»,— фигурирующая в расчете, является термодинамической характеристикой адсорбированного водорода, подобной химическому потенциалу, часто обозначаемой термином летучесть, p_H — давление атомарного водорода, которое было бы в газовой фазе, если бы адсорбированный слой с данной степенью покрытия находился с ней в равновесии. Согласно Н. И. Кобозеву и Н. И. Некрасову такое равновесие в ходе электролитического выделения водорода не осуществляется. Оно и не может осуществиться при наличии необратимых процессов, приводящих к образованию молекул H_2 из атомов Н. Это, однако, не препятствует использованию величины p_H для определения верхнего предела возможной скорости испарения атомов Н.

Расчет использует обычный прием, применяемый для вычисления скорости испарения, скорости термоэлектронной эмиссии и т. п. Так, для вычисления скорости испарения какого-либо вещества в вакуум принимают, что эта скорость одинакова при испарении в вакуум и в насыщенный пар этого вещества. Скорость испарения в насыщенный пар равняется скорости конденсации, т. е. числу ударов молекул газа данного вещества о поверхность:

$$Z = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}}, \qquad (17)$$

где p — давление насыщенного пара *. Таким образом скорость испарения в вакуум равняется Z, т. е. определяется величиной равновесного давления p, хотя при испарении тела в вакуум равновесие между этим телом и газовой фазой не осуществляется. При этом выводе делается только одно допущение, правильность которого не вызывает сомнений, хотя оно и выходит за строго термодинамические рамки. А именно, как было указано, предполагается, что скорость испарения в вакуум и в насыщенный пар данного вещества равны, т. е. что вероятность испарения молекулы с поверхности тела не зависит от того, происходит ли где-то в другой точке поверхности одновременно конденсация молекулы, ударяющейся о поверхность из газовой фазы.

Этот хорошо известный способ расчета и был использован В. С. Багоцким и З. А. Иофа для определения возможной скорости испарения атомов водорода с поверхности электрода. В соответствии с вышесказанным при этом, кроме правильности законов термодинамики, предполагается только статистическая независимость актов испарения и конденсации атомов водорода. Расчет, естественно, дает величину скорости испарения в вакуум, однако нет оснований предполагать, что скорость испарения в раствор может от нее существенно отличаться. Такое различие могло бы возникнуть, если бы в растворе присутствовали не атомы Н, а «оксониевые комплексы» H_3O, о которых упоминает Н. И. Кобозев. Последний вопрос трудно обсуждать, так как о такой молекуле нам ничего не известно.

Величина p_H была вычислена В. С. Багоцким и З. А. Иофа при помощи формулы Нернста из величины перенапряжения, так как, согласно Н. И. Кобозеву и Н. И. Некрасову, на электроде в ходе электролиза осуществляется равновесие для реакции (1) (это положение вновь подчеркивается Н. И. Кобозевым в своем последнем письме в редакцию). Существование равновесия для реакции (1) обусловливает равенство

$$\mu_{H_3O^+} + \mu_e = \mu_{H_{адс}} + \mu_{H_2O}, \qquad (18)$$

где $\mu_{H_{адс}}$ — химический потенциал адсорбированных атомов водорода и т. д., равенство (18) приводит к формуле Нернста, которая таким образом и должна быть использована для вычисления $\mu_{H_{адс}}$ или p_H, если считать верными предпосылки теории Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова.

Утверждение Н. И. Кобозева об ошибочности «исходного представления авторов, полагавших, что если термодинамическому потенциалу газовой фазы при

* Коэффициент аккомодации ударяющихся молекул принимается равным единице. Если он отличен от единицы, то величина Z, а следовательно, и скорость испарения соответственно меньше вычисленных из уравнения (17).

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», совершенно непонятно. Как раз Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов, когда речь идет об определении концентрации адсорбированных атомов, исходят сами из аналогичного допущения, неправильность которого показана в начале нашего ответа. С другой стороны, как уже было разъяснено, использование нами равновесного давления атомарного водорода p_H в качестве расчетной величины при определении максимально возможного значения скорости выделения атомного водорода не предполагает, что указываемое Н. И. Кобозевым допущение выполняется в реальных условиях электролиза. Выше было также показано, что для обоснования наших выводов можно и не вводить понятия о величине p_H, а ограничиться рассмотрением термодинамических свойств адсорбированного водорода, строго следуя Н. И. Кобозеву и Н. И. Некрасову.

В заключение этого раздела рассмотрим, как решает вопрос о максимально возможном выходе атомарного водорода Н. И. Кобозев.

По Н. И Кобозеву, если перенапряжение составляет 0,7 V, а свободная энергия образования Н-атома 2,06 V, наибольший возможный выход Н-атомов при поляризации равен $\frac{0,7}{2,06}\cdot 100\%$, т. е. 35%. Утверждение это повторяется и в последнем письме Н. И. Кобозева. «Эта задача»,—пишет он,—«лежит в пределах первого начала».

Для нас осталось непонятным, как можно решать «в пределах первого начала» задачи, основываясь на значениях свободной энергии процесса, поскольку понятие свободной энергии вводится лишь на основе второго начала. В действительности, с точки зрения первого начала, не только 35%, но и 100% водорода могло бы покидать электрод в атомарном состоянии, черпая недостающую энергию из теплосодержания окружающей среды. Каким образом максимальная скорость испарения определяется в действительности, и из каких предпосылок приходится при этом исходить, было уже достаточно подробно разобрано выше.

Механизм десорбции водорода с поверхности ртутного электрода

В статье Н. И. Кобозева приводится также следующий аргумент в пользу необходимости допущения эмиссии атомов Н с поверхности электрода. Н. И. Кобозев утверждает, что «до сих пор не предложено никакого другого механизма, кроме эмиссионного, способного объяснить деполяризацию катодов высокого перенапряжения», так как при малых заполнениях поверхности, по Н. И. Кобозеву, как электрохимическая десорбция, так и рекомбинация протекают слишком медленно. Мы покажем сейчас необоснованность этих утверждений.

1) Электрохимическая десорбция. Заключение Н. И. Кобозева о возможной скорости электрохимической десорбции основано на ошибочном расчете, который был дан в работе Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова. А именно, Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов считали, что скорость электрохимической десорбции равна доле тока, падающей на заполненную часть поверхности. Однако, с точки зрения предпосылок теории Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова, это допущение лишено физического смысла. Действительно, по Н. И. Кобозеву и Н. И. Некрасову между адсорбированными атомами водорода и ионами раствора существует равновесие. Это возможно только в том случае, если скорость реакции, обратной реакции разряда иона, т. е. реакции ионизации адсорбированных атомов

$$H_{\text{адс}} + H_2O \rightarrow H_3O^+ + e,$$

приблизительно равна скорости разряда. Для этого скорости как реакции ионизации, так и разряда должны значительно превосходить скорость всякой другой реакции на поверхности, а следовательно, и плотность тока. Таким образом из величины плотности тока в рамках теории Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова нельзя сделать никакого вывода о числе элементарных актов разряда иона водорода. Между тем на поверхности, заполненной атомами Н, каждый акт разряда приводит к образованию молекулы H_2.

С точки зрения теории замедленного разряда, из-за различия в величинах энергии активации процесса разряда на заполненной и занятой частях поверхности вывод Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова, впоследствии использованный Хиклингом и Сольтом, также является незаконным.

Величину предельного тока электрохимической десорбции можно вычислить следующим образом. Можно предполагать, что при значительных перенапряжениях величина энергии активации реакции (4) мала. Скорость ее в этом случае определяется предэкспоненциальным фактором. Опытные данные по температурной зави-

симости водородного перенапряжения приводят к значениям $2 \cdot 10^3 - 10^4$ А / см² [13]. В качестве средней наиболее вероятной величины можно взять 10^4 А / см². Предэкспоненциальный фактор не должен зависеть от того, происходит ли разряд иона водорода на свободном участке поверхности, или на участке, занятом адсорбированным атомом Н. Таким образом, возможная скорость реакции электрохимической десорбции определяется выражением

$$v_{эл} = 2 \cdot 10^4 \theta \text{ А / см}^2, \tag{19}$$

вместо выражения

$$v_{эл} = 2i\theta \text{ А / см}^2,$$

к которому приходят Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов. (Коэффициент 2 появляется в связи с тем, что каждый элементарный акт при электрохимической десорбции приводит к удалению 2 атомов). Из (19) вытекает, что при $i = 0{,}1$ А / см² достаточно заполнения θ, равного $5 \cdot 10^{-6}$, чтобы электрохимическая десорбция могла обеспечить токоотвод. Такая величина заполнения, как следует из уравнения (8), возможна, если φ_{MeH} для ртути больше 18 ккал. Рассмотрим еще условия электрохимической десорбции при очень малой плотности тока, например $i = 10^{-7}$ А / см², что соответствует для чистой поверхности ртути значению $\eta = 0{,}6$. Из уравнения (15) следует, что θ в этом случае должно превышать $5 \cdot 10^{-12}$. Такое значение θ согласно уравнениям (19) и (8) возможно, если $\varphi_{MeH} = 25$ ккал. Из приведенных расчетов видно, что величины θ, необходимые для того, чтобы электрохимическая десорбция могла обеспечить удаление водорода с поверхности, значительно превышают рассчитанные в предположении $\varphi_{MeH} = 10$ ккал, но соответствуют вполне возможным значениям φ_{MeH}.

Сопоставим теперь величины $v_{эл}$ и $v_{эмисс}$. Из (6) следует, что

$$v_{эмисс} = 10^{10} \theta e^{-\frac{\varphi_{MeH}}{RT}} \text{ А / см}^2$$

и, следовательно,

$$v_{эл} : v_{эмисс} = 2 \cdot 10^{-6} e^{\frac{\varphi_{MeH}}{RT}}. \tag{20}$$

Согласно уравнению (20), отношение $v_{эл}$ к $v_{эмисс}$ растет по мере увеличения φ_{MeH}. Достаточно, чтобы φ_{MeH} превышало 8 ккал, для того, чтобы $v_{эл}$ было больше $v_{эмисс}$. При $\varphi_{MeH} = 19$ ккал указанное отношение равно $2 \cdot 10^8$, а при $\varphi_{MeH} = 27$ ккал равно 10^{14}. Таким образом, электрохимическая десорбция является гораздо более эффективным способом удаления атомов с поверхности ртутного электрода, чем испарение. Существование электрохимической десорбции приводит к тому, что стационарная концентрация атомов Н на поверхности электрода меньше вычисленной по уравнению (8), а скорость испарения меньше вычисленной по уравнению (9). Приведенные расчеты являются грубо прибилиженными. Для их уточнения необходимо было бы иметь более точные данные об энергии активации реакции (4)*.

2) Рекомбинация. В работе Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова делается попытка вычисления скорости рекомбинации, основанная на определении числа столкновений между адсорбированными атомами водорода в поверхностном слое; приведенный расчет содержит, однако, большое число произвольных допущений.

---

* Если последней нельзя пренебречь, то, как показал А. Н. Фрумкин [7], одновременное протекание замедленного разряда иона водорода и электрохимической десорбции приводит к тому, что при увеличении катодной поляризации величина заполнения стремится к пределу $\frac{K_1}{K_1 + K_3}$, где коэффициенты K_1 и K_3 определяют соответственно вероятности разряда иона водорода на свободной и занятой поверхности.

Скорость рекомбинации может быть определена при помощи уравнения, выведенного М. И. Темкиным [11]:

$$v_{\text{рек}} = 2\varkappa L \frac{g F'_t}{F^2_{\text{H (адс)}}} \frac{kT}{h} e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \theta^2, \qquad (21)$$

где $\varkappa$ — трансмиссионный коэффициент, L — число адсорбционных центров на 1 см², g — число адсорбционных центров, соседних с данным, $F_{\text{H (адс)}}$ — сумма по состояниям для адсорбированного H, F'_t — то же для активированного комплекса процесса десорбции молекул H_2, ε_0 — энергия активации этого процесса. Коэффициент 2 учитывает десорбцию двух атомов водорода при каждом элементарном акте реакции. Для случая рекомбинации адсорбированного атомарного водорода можно принять F'_t и $F_{\text{H}} = 1$, $\varkappa = 1$, $L = 6 \cdot 10^{15}$, $g = 4$ и, предполагая, что $\varphi_{\text{MeH}} \ll \frac{D}{2}$ (D — энергия диссоциации молекулы H_2), $\varepsilon_0 = 0$. Заменяя остальные величины их числовыми значениями, получаем

$$v_{\text{рек}} = 5 \cdot 10^{10} \theta^2 \text{ А / см}^2. \qquad (22)$$

Согласно уравнению (22), при заполнении $\theta = 1{,}4 \cdot 10^{-6}$ реакция рекомбинации протекает с достаточной скоростью, чтобы обеспечить прохождение тока плотностью 0,1 А / см².

Уравнения (21) и (22) предполагают, что процесс десорбции молекул H_2 не нарушает вполне беспорядочного расположения атомов H на поверхности. При обычном процессе десорбции это требование удовлетворяется, если скорость поверхностной миграции атомов велика по сравнению со скоростью десорбции.

В рассматриваемом нами случае десорбции с электрода это требование должно быть выполнено независимо от скорости поверхностной миграции, если, следуя Н. И. Кобозеву, принять, что прямой и обратный процессы (1) идут весьма быстро по сравнению со скоростью десорбции. Действительно, эти процессы приводят к тому, что атомы водорода непрерывно перераспределяются по поверхности, и поэтому вероятность встретить эти атомы на соседних местах поверхности отвечает вполне беспорядочному расположению.

В расчете скорости рекомбинации Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова предполагается, что последняя лимитируется скоростью миграции атомов водорода по поверхности электрода. Предположение это не соответствует, таким образом, основной предпосылке их теории.

С точки зрения теории замедленного разряда, условием применимости уравнений (21) и (22) является достаточно высокая скорость поверхностной миграции. Значение последней нам неизвестно. Таким образом реальная скорость рекомбинации, возможно, меньше вычисленной по уравнению (22). Однако, так как величина θ при $\eta = 1{,}3$ может заметно превысить значение $1{,}4 \cdot 10^{-6}$, необходимое для обеспечения плотности тока 0,1 А / см², то роль рекомбинационного механизма при удалении адсорбированного водорода и при ограниченной скорости миграции может быть существенной. При малых перенапряжениях, вследствие уменьшения величины θ, скорость рекомбинации должна быть значительно меньше скорости электрохимической десорбции.

Как было подчеркнуто в первом разделе настоящего сообщения, стадия перехода иона водорода в адсорбированный атом является наиболее медленной и определяет скорость процесса в целом. Последующие стадии выделения водорода на ртутном катоде поэтому ускользают от наблюдения, и исследование кинетики процесса не позволяет сделать однозначных выводов о механизме их протекания. Приведенные в настоящем разделе расчеты носят в связи с этим сугубо ориентировочный характер; тем не менее, в противоположность утверждениям Н. И. Кобозева, они показывают, что электрохимическая десорбция и рекомбинация могут обеспечить удаление адсорбированных атомов с поверхности электрода при разумных допущениях о величине заполнения.

Молекулярно-возбужденный катодный водород

В работе Н. И. Кобозева, В. В. Монблановой и С. В. Кириллова [14] на основании наблюдений над восстановлением суспензии из платинированного WO_3 было высказано утверждение о существовании еще одной формы активного катодного водорода в растворе, а именно — молекулярно-возбужденного. Нами [3] была показана неубедительность доводов, приведенных указанными авторами в пользу этой гипотезы. В частности, было найдено, что в контакте с платинированной платиной восстановление WO_3 в растворе электролита производится и обычным газообразным

водородом. Единственное возражение, приведенное по поводу наших опытов в последующем письме Н. И. Кобозева и В. В. Монблановой [1], сводится к тому, что восстановление велось нами в течение нескольких часов, в то время как в опытах Н. И. Кобозева и сотрудников оно происходило в течение нескольких минут. Однако, как хорошо известно, вблизи поляризованного катода раствор всегда сильно пересыщен по отношению к выделяющемуся водороду, чем легко объяснить наблюдаемое относительно небольшое отличие в кинетике восстановления по сравнению с восстановлением при пропускании газообразного водорода через раствор. В своем последнем письме Н. И. Кобозев не возвращается к вопросу о молекулярно-возбужденном водороде. Мы хотели бы все же еще раз подчеркнуть, что считаем доводы в пользу его появления вблизи поляризованного катода окончательно опровергнутыми.

Механизм электровосстановления на катодах с высоким перенапряжением

В прежних работах Н. И. Кобозева с сотрудниками [1, 14], в качестве существенного косвенного аргумента в пользу существования активных форм водорода в растворе, приводилось утверждение о невозможности иным путем объяснить протекание реакций электровосстановления на катодах с высоким перенапряжением. Мы уже указывали [3], что в действительности такие реакции могут протекать по совершенно иному механизму. Накопленный нами за это время опытный материал, который будет подробно разобран в другом месте, а также работы ряда иностранных авторов (Лайтинен, Штакельберг) показывают однозначно, что во многих случаях (восстановление O_2, H_2O_2, щавелевой кислоты, некоторых углеводородов, галоидозамещенных и т. д.) элементарный акт электровосстановления, определяющий скорость процесса в целом, заключается в присоединении электрона к реагирующей частице, водород же в нем вообще не участвует. Дальнейшее исследование выявит, может ли этот механизм быть распространен на все случаи восстановления на ртутном катоде или наряду с ним нужно учитывать и возможность восстановления с участием адсорбированных атомов водорода. Очевидно, однако, что в противоположность мнению Н. И. Кобозева, выделение свободных атомов водорода столь же необязательно для осуществления реакций электровосстановления, как и для десорбции водорода с поверхности катода.

Н. И. Кобозев озаглавил свою статью «О теоретических ошибках в работах А. Н. Фрумкина, З. А. Иофа и В. С. Багоцкого». Мы полагаем, что такое широковещательное заглавие еще не свидетельствует о силе его научной аргументации и предоставляем читателю судить, чьи теоретические положения ошибочны. Однако, так как в конце статьи Н. И. Кобозев делает некоторые общие выводы о недостатках наших работ, то мы хотели бы в заключение также позволить себе замечание общего порядка. Работа Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова, несмотря на свои многочисленные недостатки, в свое время явилась ценным вкладом в электрохимическую литературу. Однако содержащееся в этой работе предположение о появлении свободных атомов водорода в приэлектродном слое, не подтверждается ни опытными данными, ни энергетическими расчетами. Продолжая его отстаивать, Н. И. Кобозев, как нам кажется, не способствует правильному развитию электрохимической теории.

Выводы

В настоящем сообщении показано, что:

1) из наблюдений над электровосстановлением суспензий WO_3, CaC_2O_4 и MnO_2 нельзя сделать никаких выводов о присутствии атомарного водорода в растворе вблизи катода;

2) энергия связи атома водорода с поверхностью ртути значительно превышает величину 10 ккал, которая постулируется Н. И. Кобозевым;

3) высокие значения скоростей испарения Н-атомов с поверхности поляризованного ртутного электрода, к которым приходит Н. И. Кобозев, получаются только в результате комбинирования несовместимых между собой значений энергии адсорбции и степени заполнения поверхности атомарным водородом;

4) использование значения давления атомарного водорода p_H, равновесного по отношению к адсорбированному водороду, при проведенном нами расчете максимально возможной скорости испарения совершенно законно. Столь же малые значения скорости испарения получаются и без введения величины p_H из уравнения Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова, связывающего величину перенапряжения с поверхностной концентрацией;

5) скорости электрохимической десорбции и рекомбинации достаточны, чтобы обеспечить удаление адсорбированных атомов с поверхности Hg-электрода без помощи процесса испарения атомов Н.

Москва

Поступила
28. V. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Кобозев и В. В. Монбланова, 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, и Н. И. Некрасов, Zschr. f. Elektroch., 36, 529, 1930.
5. Н. И. Кобозев, Журн. физ. хим., 25, 1111, 1951.
6. Я. Гейровский, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 44, 499, 1925; 46, 582, 1927.
7. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. хим., 10, 568, 1937.
8. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. хим., 24, 244, 1950.
9. G. Parravano, Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 628, 1951.
10. А. Майдановская и Б. Бруне, Acta phys. chim. URSS, 9, 927, 1938.
11. М. И. Темкин, Журн. физ., хим., 11, 169, 1938.
12. W. M. Latimer, The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Agueous Solutions, 1938, стр. 26.
13. З. А. Иофа, К. П. Микулин, Журн. физ. хим., 18, 137, 1944. B. Post, C. F. Hidskey, Journ. Amer. Chem. Soc., 72, 4203, 1950.
14. Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова, С. В. Кириллова, Журн физ. хим., 20, 653, 1946.

Примечание при корректуре. Мейер и Кантерс в работе, на которую мы раньше, к сожалению, не обратили внимания (Z. anorg. Chem., 185, 172, 1929), указывают, что при катодной полиризации поверхности ртути с нанесенным на нее MnO_2 в 10% H_2SO_4 происходит полное восстановление и растворение этого вещества. Повидимому, как нами было указано выше, принципиальных различий в поведении WO_3 и MnO_2 действительно не существует.