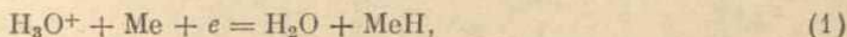


ДИСКУССИЯ

ОБ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РАЗРЯДКИ ИОНОВ ВОДОРОДА И ТЕОРИИ ЗАМЕДЛЕННОГО РАЗРЯДА

О. М. Полторак

Во всех теориях водородного перенапряжения, основанных на представлении о замедленности стадии разрядки иона гидроксония на электроде



центральным является вопрос о связи энергии активации процесса (1) с потенциалом поляризуемого электрода.

Постулируя зависимость

$$\Delta H^{**} = \Delta H_0^0 + \alpha \varphi F, \quad (2)$$

где ΔH^{**} — энергия активации при потенциале электрода φ ; ΔH_0^0 — константа; α — коэффициент, лежащий в пределах $0 < \alpha \leq 1$, в теориях Боудена [1], Герни [2], Фольмера и Эрдей-Груца [3] и А. Н. Фрумкина [4], при значении $\alpha = 0.5$ кинетические уравнения разрядки иона водорода правильно передают зависимость величины перенапряжения от ряда условий проведения процесса (силы поляризующего тока, кислотности раствора, добавок электролитов и т. д.).

Недостатки ранних вариантов теории замедленного разряда по Боудену и Герни общеизвестны, и мы поэтому будем рассматривать лишь теорию Фольмера и Эрдей-Груца с учетом поправки на строение ионного двойного слоя по А. Н. Фрумкину.

Рассматривая соединение иона гидроксония в двойном слое с электроном в металле как обычную химическую реакцию, энергия активации которой зависит от скачка потенциала в плотной части ионного двойного слоя, и используя уравнение (2), можно легко получить уравнение типа Аррениуса для скорости разрядки при достаточно большой силе поляризующего тока, когда можно пренебречь током ионизации

$$i = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{пов}} \text{const}_1 e^{-[\Delta H_0^0 + \alpha F(\varphi - \psi_1)] / RT}, \quad (3)$$

$$i = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{раств}} e^{-F\psi_1 / RT} \text{const}_2 e^{-[\alpha F(\varphi - \psi_1)] / RT},$$

откуда после логарифмирования следует

$$\varphi = a' - \frac{1 - \alpha}{\alpha} \psi_1 + \frac{RT}{\alpha F} \ln [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{раств}} - \frac{RT}{\alpha F} \ln i,$$

так как равновесный потенциал

$$\varphi_0 = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{раств}},$$

а перенапряжение $\eta = \varphi_0 - \varphi$, то

$$\eta = \varphi_0 - \varphi = a + \frac{1 - \alpha}{\alpha} \psi_1 - \frac{(1 - \alpha) RT}{\alpha F} \ln [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{RT}{\alpha F} \ln i, \quad (4)$$

где ψ_1 — падение потенциала в диффузной части двойного слоя.

Закономерность (4) в основных чертах может передать наблюдаемую на опыте картину, если предположить, что для большинства металлов в широком интервале плотностей тока $\alpha = 0.5$. Вне рассмотрения оказывается лишь влияние природы металла на перенапряжение (неопределенность константы a).

Таким образом и в теории Фольмера — Эрдей-Груца — Фрумкина не преодолен общий недостаток всех теорий замедленного разряда — необходимость теоретически необоснованного постулирования $\alpha = 0.5$ в уравнении (2) при самых различных условиях разрядки иона водорода.

Подчеркнем, что здесь речь идет не об уточнении значения какого-либо второстепенного фактора, а о величине, имеющей решающее значение для теории.

Как легко видеть из уравнения (4), величина α является тем основным параметром, при изменении которого достигается функциональное изменение уравнения для перенапряжения (зависимость перенапряжения от pH раствора, добавок посторонних электролитов, влияющих на ψ_1 -потенциал и т. д.). При $\alpha \sim 1$ теория замедленного разряда качественно не передает ряда наблюдаемых на опыте закономерностей, лишь незначительно отличаюсь от первоначальной рекомбинационной теории Тафеля. Отсюда ясно, что уравнение (4) при $\alpha = 0,5$

$$\eta = a + \psi_1 - \frac{RT}{F} \ln [H_3O^+] + \frac{2RT}{F} \ln i, \quad (5)$$

в ряде случаев хорошо описывающее опытные данные, не является предсказанием теории замедленного разряда, как это часто представляется в литературе [5], согласие

же с опытом в решающей степени определяется выбором α , что в данном случае и является основным допущением теории.

Естественно, что такая актуальность вычисления α для теории замедленного разряда привела к ряду попыток теоретического рассмотрения вопроса и расчета возможных значений α . Первая современная расчетная схема предложена Хориути и Поляни [6], причем она рассматривается [5] как достаточно хорошая иллюстрация необходимости введения коэффициента $\alpha \approx 0,5$ в уравнение (2).

Хориути и Поляни применили общепринятые в настоящее время методы расчета энергии активации при помощи кривых потенциальной энергии. Точность подобных вы-

числений весьма невелика, однако во многих случаях они правильно передают качественную картину явления.

На рис. 1 мы приводим основную схему, взятую из статьи упомянутых авторов [6]. Здесь кривая I — потенциальная кривая для гидроксида NiH, вычисленная по уравнению Морзе

$$U(r) = D \{1 - e^{-a(r-r_0)}\}^2, \quad (6)$$

где $U(r)$ — потенциальная энергия молекулы при межатомном расстоянии r ; D — энергия диссоциации, равная для NiH около 55 ккал; a — константа Морзе,* равная

$$a = 1,22 \cdot 10^7 \omega_e \sqrt{\mu/D}, \quad (7)$$

где D должно быть выражено в см^{-1} , μ — приведенная масса, ω_e — основная частота колебаний в см^{-1} .

Кривая II — это потенциальная кривая для иона гидроксония, если принять, что энергия диссоциации H_3O^+ на H_2O и H^+ равна 270 ккал, а частота колебаний ω_e для H_3O^+ та же, что и в OH. Теплота разрядки H_3O^+ до NiH без дополнительной мотивировки Хориути и Поляни приравнивается нулю (о теплоте процесса см. ниже).

По Хориути и Поляни (рис. 2), при изменении потенциала электрода на величину η кривая II для заряженной частицы — иона H_3O^+ — поднимается путем параллельного переноса на величину ηF (на эту величину увеличится экзотермичность процесса) без изменения формы кривой. В этом случае действительно энергия активации** изменится на величину, меньшую, чем энергия перенапряжения $F\eta$.

* В статье Хориути и Поляни приведено совершенно неверное значение константы a для NiH, равное 1,45; при $\omega_e = 1927 \text{ см}^{-1}$ [7] по (7) получается $a \sim 1,7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-1}$. Для иона H_3O^+ $a = 1,45 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$.

** Здесь и в дальнейшем, в согласии с обычным представлением, под энергией активации мы будем подразумевать расстояние от минимума потенциальной кривой

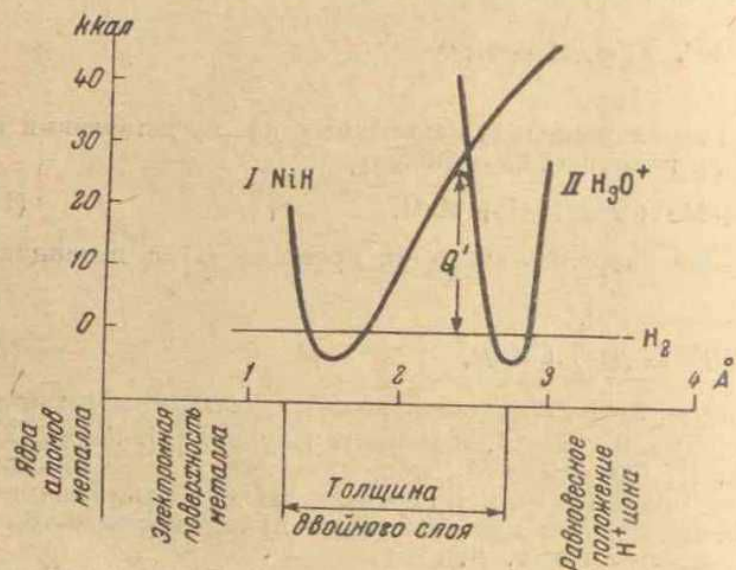


Рис. 1. Энергетическая схема разрядки иона водорода по Хориути и Поляни

Они будут отличаться на величину δQ на рис. 2. Однако при таком построении вообще нельзя получить $\alpha \sim 0,5$, так как потенциальная кривая отрыва H^+ от H_3O^+ всегда много круче кривой для MeH , так как $D_{H_3O^+} \gg D_{MeH}$, а условие $\delta Q \sim \frac{1}{2} \Delta Q_{реакц}$ ($\alpha = \frac{1}{2}$) соблюдается только при равном наклоне кривых MeH и H_3O^+ .

Особенно наглядно это видно для металлов высокого перенапряжения, для которых невелика энергия связи атома водорода с металлом (рис. 2 для случая разрядки на ртутном катоде, где не может быть и речи о равном наклоне кривых).

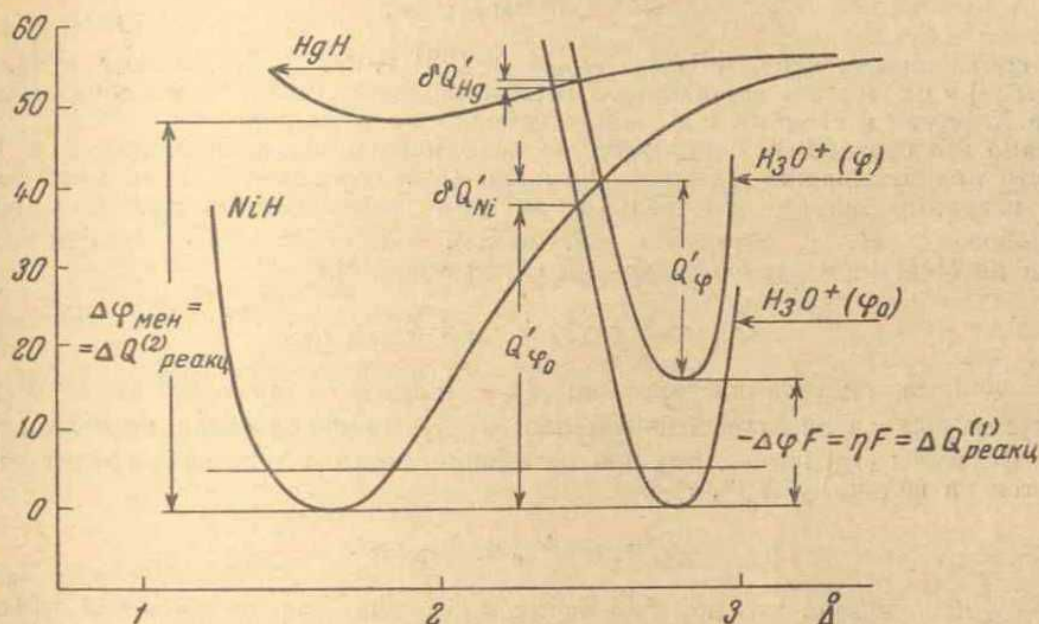


Рис. 2. Энергетическая схема разрядки иона водорода при различных потенциалах электрода (φ) и на различных металлах по Хориути и Поляни

Как отметили О. А. Есин и В. А. Кожеев [8], схема Хориути и Поляни для ртути дает

$$\alpha = 0,98,$$

а для никеля, на примере которого она разобрана (хотя сами авторы этого не указывают),

$$\alpha \sim 0,7. \quad (8)$$

Кроме того, из рассмотрения схемы Хориути и Поляни отчетливо следует, что для металлов достаточно высокого перенапряжения величина α должна зависеть от силы поляризующего тока, ибо при различных потенциалах пересечение потенциальных кривых будет происходить под различными углами, от которых зависит величина α .

Таким образом основной и, пожалуй, единственный вывод, который можно сделать из рассмотрения схемы Хориути и Поляни (учитывая всю ее приближенность), состоит в том, что для металлов высокого перенапряжения величина α близка к единице, и, таким образом, вне компетенции теории замедленного разряда оказываются как-раз те вопросы, которые до сих пор рассматривались как основные ее достижения. При $\alpha \sim 1$ из основного кинетического уравнения теории замедленного разряда [4] следует

$$\eta = a + \frac{RT}{F} \ln i, \quad (9)$$

что ни с какой точки зрения нельзя рассматривать как успех теории замедленного разряда.

Кроме того, при попытке учесть влияние природы металла в рамках теории замедленного разряда Хориути и Поляни, а вслед за ними А. Н. Фрумкин [5] допущена прямая термодинамическая ошибка. Картина, предложенная Хориути и Поляни для решения этого вопроса, приведена на рис. 2.

H_3O^+ до точки ее пересечения с кривой NiH . Хориути и Поляни отсчитывали энергию активации от «уровня газообразного водорода», обозначенного H_2 на рис. 1.

Предполагая, что (при данной силе тока) при изменении природы металла теплота реакции разрядки изменяется только за счет изменения энергии связи водорода с металлом φ_{MeH} , легко получается

$$\Delta Q_{\text{разр}} = \Delta \varphi_{\text{MeH}}; \quad (10)$$

$$\Delta Q_{\text{акт}} = \alpha \Delta Q_{\text{разр}} = \alpha \Delta \varphi_{\text{MeH}}; \quad (11)$$

и при данной силе тока

$$\eta = a' - \varphi_{\text{MeH}}. \quad (12)$$

Это соотношение, впервые выведенное в 1931 г. Н. И. Кобозевым и Н. И. Некрасовым [9] в их теории водородного перенапряжения, было, таким образом, воспроизведено Хориути и Поляни и в теории замедленного разряда.

Однако это связано с ошибочностью исходного положения Хориути и Поляни о том, что при изменении природы металла (при одинаковой силе тока) тепловой эффект разрядки изменяется только за счет изменения φ_{MeH} . Как показали Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов (см. ниже), тепловой эффект разрядки ионов водорода до MeH (при термохимической системе знаков)

$$Q = -W - \varphi_e + I_{\text{H}} + \varphi_{\text{MeH}}, \quad (13)$$

где W — теплота гидратации протона; I_{H} — теплота ионизации атома водорода; φ_e — энергия выхода электрона из металла; φ_{MeH} — энергия связи металла с водородом. Из формулы (13) видно, что при изменении металла тепловой эффект разрядки изменяется на величину $\Delta Q''$, где

$$\Delta Q'' = -\Delta \varphi_e + \Delta \varphi_{\text{MeH}}. \quad (14)$$

Отсюда ясно видно, что при изменении материала катода тепловой эффект разрядки меняется не только за счет изменения энергии связи водорода с металлом, как это предполагают Хориути и Поляни, но и за счет изменения работы выхода электрона.

Так как работа выхода электрона обычно выше и в теплоту процесса входит с обратным знаком по сравнению с φ_{MeH} , то изменение теплового эффекта, а с ним и энергии активации, может быть даже обратным предполагавшемуся Хориути и Поляни.

Если воспользоваться установленной Н. И. Кобозевым [10] закономерностью

$$\varphi_{\text{MeH}} \approx 0,77 (\varphi_e - 3,15) \text{ eV},$$

то

$$\Delta Q'' \approx \text{const} - 0,3 \Delta \varphi_{\text{MeH}},$$

вместо $\Delta Q = \Delta \varphi_{\text{MeH}}$ по Хориути и Поляни.

Таким образом, правильное уравнение (12) в теории замедленного разряда может быть получено только на основе неверных предпосылок.

В теориях, учитывающих повышение концентрации водорода на электроде, в простейшем случае

$$\eta = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{H}}^{\text{стац}}}{c_{\text{H}}^{\text{равнов}}}, \quad (15)$$

где по константе равновесия

$$\frac{c_{\text{H}}^{\text{равнов}}}{c_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}} = \text{const } e^{-\left(\frac{\bar{D}_{\text{H}_2}}{2} - \bar{\varphi}_{\text{MeH}}\right) \frac{1}{RT}},$$

откуда

$$\eta = \text{const}_2 - \bar{\varphi}_{\text{MeH}} + \frac{RT}{F} \ln c_{\text{H}}^{\text{стац}}, \quad (16)$$

где $\bar{D}_{\text{H}_2}$ — свободная энергия диссоциации молекулы водорода; $\bar{\varphi}_{\text{MeH}}$ — свободная энергия связи MeH с термохимическим знаком.

В связи с этим остановимся на выводе уравнения (12), предложенном А. Н. Фрумкинским [11] на основе теории замедленного разряда. Предполагая, что для процесса

разрядки справедливо уравнение Бренстеда, связывающее скорость процесса i с его константой равновесия K_B^*

$$i = gK_B^*$$

где по Фрумкину

$$K_B = \frac{c_H}{[c_{H_3O^+}]} = \text{const } e^{(\eta F/RT)} e^{\varphi_{MeH} F/RT} \quad (17)$$

Так как в уравнении (17) c_H — действительная стационарная концентрация атомов водорода на электроде, то, принимая (17), мы предполагаем наличие равновесия разрядки, как и в теории Н. И. Кобозева; в этом случае действительно можно получить при $i = \text{const}$

$$\eta = \text{const} - \varphi_{MeH}$$

Однако здесь правильное решение вопроса о зависимости перенапряжения от природы металла достигается за счет отказа от представления о замедленности разрядки, что выражено уравнением (17).

Согласно (17), при данных условиях заполнение катода водородом растет экспоненциально с потенциалом электрода, что является основным положением адсорбционной теории Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова и многократно оспаривалось сторонниками теории замедленного разряда, в том числе и самим А. Н. Фрумкиным [5].

Действительно, после логарифмирования уравнение (17) переходит в выражение

$$\frac{RT}{F} \ln \frac{c}{c_{H_3O^+}} = \text{const} + \eta + \varphi_{MeH} \quad (18)$$

несколько отличающееся от данного Н. И. Кобозевым и Н. И. Некрасовым.

Однако уравнение равновесия разрядки записано А. Н. Фрумкиным неправильно. Ошибочность его очевидна: при использовании законов термодинамики равновесных состояний и обычных выражений для химического потенциала в условиях приведенного выше вывода перенапряжение не может зависеть от кислотности раствора, как это следует из (18), ибо потенциал электрода изменится с pH раствора, так же как равновесный. Термодинамическая ошибка, допущенная А. Н. Фрумкиным при написании константы равновесия, состоит в том, что вместо потенциала электрода поставлено перенапряжение.

Если записать константу равновесия для разрядки по обычным законам термодинамики, то вместо (17) получим

$$\frac{c_H}{c_{H_3O^+}} = \text{const } e^{-\varphi F/RT} e^{\bar{\varphi}_{MeH} F/RT},$$

где $\bar{\varphi}_{MeH}$ — свободная энергия связи MeH с термохимическим знаком.

Это выражение можно записать в виде

$$\frac{RT}{F} \ln \frac{c_H}{c_{H_3O^+}} = \text{const} - \varphi + \bar{\varphi}_{MeH}$$

Но так как

$$\begin{aligned} \varphi_{обр} &= \text{const}' + \frac{RT}{F} \ln c_{H_3O^+}; \\ \eta &= \varphi_{обр} - \varphi, \end{aligned}$$

то правильное при этих предположениях уравнение, вместо использованного А. Н. Фрумкиным (18), имеет вид

$$\eta = \text{const} - \bar{\varphi}_{MeH} + \frac{RT}{F} \ln c_H$$

Это уравнение еще в 1931 г. выведено Н. И. Кобозевым и Н. И. Некрасовым.

Таким образом вывод, предложенный А. Н. Фрумкиным, иллюстрирует только тот факт, что при допущении схемы водородного перенапряжения по Н. И. Кобозеву и Н. И. Некрасову мы действительно легко получим уравнение (12).

Таким образом ни из схемы Хориути и Поляни, ни из вывода А. Н. Фрумкина в рамках теории замедленного разряда не следует уравнение Н. И. Кобозева

* Уравнение Бренстеда является аналитической записью графического построения Хориути и Поляни, так что оба метода (А. Н. Фрумкина и Хориути и Поляни) по существу эквивалентны.

и Н. И. Некрасова (12), и влияние на перенапряжение природы металла, выражаемое этим уравнением, не может быть объяснено этой теорией.

Первоначальная схема Хориути и Поляни для вычисления α в дальнейшем разрабатывалась рядом авторов путем выяснения условий, при которых можно теоретически получить значение $\alpha = 0,5$. Этому значению α соответствует равный наклон потенциальных кривых в точке пересечения (нахождение «активного комплекса» разрядки вблизи середины двойного слоя). Эта картина изображена на рис. 3. О. А. Есин и В. А. Кожеуров нашли, что активный комплекс может находиться в середине двойного слоя при учете энергии отталкивания атома водорода от молекулы воды.

Однако если уточнять первоначальную картину Хориути и Поляни, то в первую очередь необходимо пересмотреть положение о параллельном переносе кривой потенциальной энергии иона гидроксония. Действительно, отрыв заряженной частицы H^+ от молекулы H_2O можно описать уравнением типа Морзе только при отсутствии внешнего электрического поля. В действительности разрядка иона водорода происходит в поле двойного слоя при близком расстоянии до зарядов противоположного знака, что способствует отрыву заряженной частицы. В этом случае необходимо

Рис. 3. Энергетическая схема, соответствующая $\alpha = 0,5$; $\delta Q'_{\text{акт}} =$

$$= \frac{1}{2} \Delta Q_{\text{реакт}}$$

учесть изменяющуюся с расстоянием кулоновскую энергию взаимодействия зарядов, способствующую разрядке ионов. Тогда в первом приближении для потенциальной кривой иона H_3O^+ в поле двойного слоя получим (если отсчитывать энергию относительно минимума потенциальной кривой, как для кривой Морзе)

$$\bar{U}(r) = M(r) - K(r) = M(r) - K(r_0) \frac{r_0 - r}{r}, \quad (19)$$

где $M(r)$ — энергия, вычисляемая по уравнению Морзе [5]; $K(r)$ — кулоновская энергия приближения H^+ к отрицательному заряду, изменяющаяся обратно пропорционально расстоянию.

В этом расчете в первом приближении предполагается, что закон Кулона справедлив до расстояний между зарядами около $1 \text{ \AA}$. Туннельный эффект для электрона может лишь увеличить поправку $K(r)$, так как в среднем он приближает отрицательный заряд к заряженному иону.

Так как $\frac{ee'}{\varepsilon r_0} = -\varphi F$ для исходного состояния (на моль) $K(r_0) = -\varphi' F$ (учитывая отрицательный знак потенциала) (20), где φ' — падение потенциала в плотной части ионного двойного слоя (в толще раствора $\varphi = 0$), откуда энергия отрыва иона H^+ от H_2O в двойном слое выразится формулой (при отсчете энергии от минимума потенциальной кривой)

$$U(r) = M(r) + \varphi F \frac{r_0 - r}{r}, \quad (21)$$

где r_0 — равновесное расстояние от протона до электронной поверхности металла.

Подобные кривые отрыва иона H^+ от H_3O^+ изображены на рис. 4. Интересно, что при $r = \frac{1}{2} r_0$, т. е. в середине двойного слоя, где по обычным схемам при $\alpha = 0,5$ располагается активный комплекс, поправка к кривой Морзе за счет учета кулоновских сил, меняющихся обратно пропорционально расстоянию, достигает величины $\Delta \varphi F$, соответствующей изменению экзотермичности процесса при изменении потен-

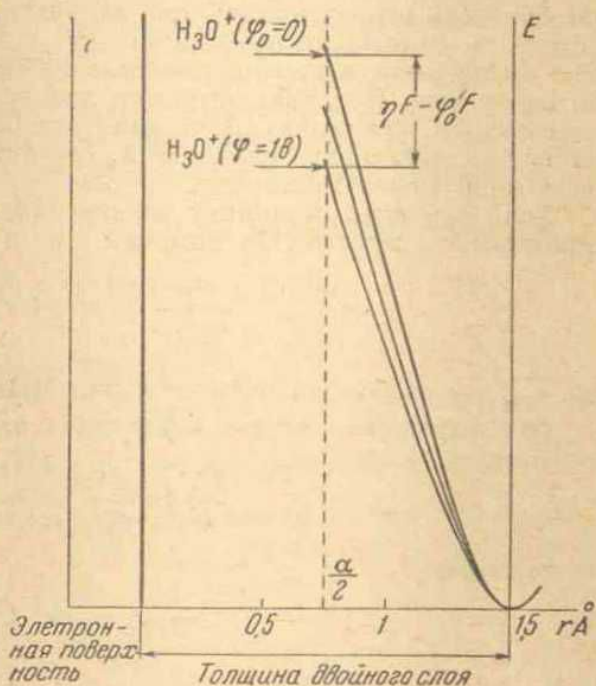
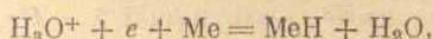


Рис. 4. Влияние электрического поля на потенциальную кривую H_3O^+

циала на $-\Delta\phi$. Так как на графиках типа, изображенного на рис. 1—3, минимумы потенциальных кривых располагаются так, что расстояния между ними соответствуют тепловому эффекту процесса



то при катодном перенапряжении $\eta = -\Delta\phi$ минимумы кривых будут располагаться один над другим на расстоянии ηF .

Искажение формы потенциальных кривых в электрическом поле приводит к тому, что все кривые пересекутся в точке, соответствующей середине плотной части ионного двойного слоя $r_0/2$, так как минимум кривой будет поднят на ту же величину ηE , на какую уменьшится энергия в точке $r_0/2$.

Если активный комплекс разрядки находится в середине двойного слоя, что близко к картине, принимаемой для объяснения $\alpha = 0,5$, то, с учетом искажения потенциальной кривой H_3O^+ в кулоновом поле, получается точное равенство $\alpha = 1$ (рис. 5).

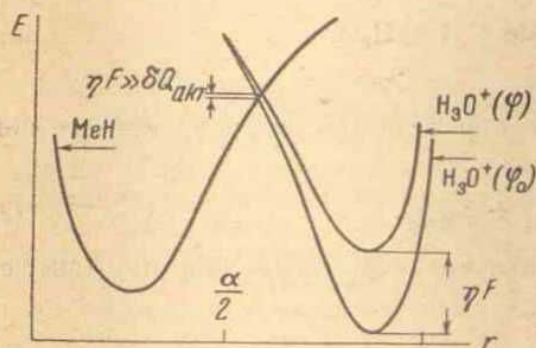


Рис. 5. Энергетическая схема разрядки иона водорода, когда активный комплекс расположен около середины двойного слоя $\alpha \sim 1$; $\delta Q_{\text{акт}} \ll \eta F$

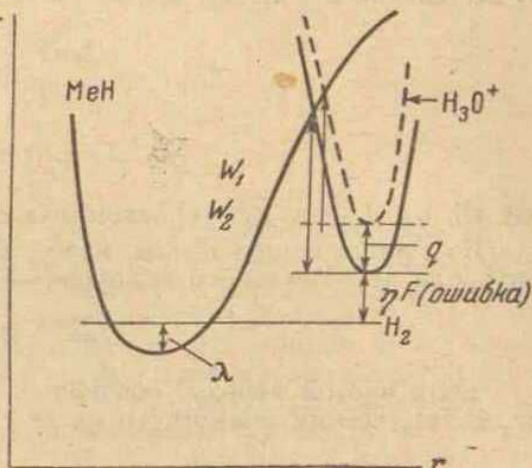


Рис. 6. Графическое нахождение «реальной» энергии активации по М. И. Темкину (ошибочное)

Мы не переоцениваем точности подобных расчетов и поэтому считаем полученные результаты лишь качественным указанием на то, что величина α в уравнении (2) при подобном рассмотрении близка к единице и, следовательно, совпадение полученных из теории кинетических уравнений разрядки иона гидроксония с закономерностями водородного перенапряжения является иллюзорным, ибо при таких значениях α эта теория никаких новых данных (по сравнению с другими теориями) объяснить не в состоянии.

В заключение остановимся на возможности прямого сравнения с опытом величин энергии активации, получаемых из схем типа Хориути и Поляни.

Этому вопросу посвящены работы Агара [12] и М. М. Темкина [13]. Как показал Агар, в электрохимической кинетике необходимо различать энергии активации, полученные из температурного коэффициента скорости процесса при постоянстве ϕ и η :

$$W_1 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln i}{\partial T} \right)_\phi \quad \text{и} \quad W_2 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln i}{\partial T} \right)_\eta, \quad (22)$$

причем в [13] эти величины W_1 и W_2 связаны уравнением

$$W_1 - W_2 = \alpha F T \left(\frac{\partial \phi_{\text{равн}}}{\partial T} \right), \quad (23)$$

где лишь величина W_2 доступна прямому экспериментальному определению. Уравнение (23), выведенное Агаром, обычно приписывается М. И. Темкину.

М. И. Темкин приравнял величину $T \frac{\partial \phi_{\text{равн}}}{\partial T} = -T\Delta S = -q'$ скрытой теплоте электродного процесса и предложил способ графического нахождения «реальной энергии активации», т. е. определяемой из опытных данных величины W_2 . Без знания абсолютных потенциалов количественный расчет энергии активации по приведенным выше схемам невозможен: Хориути и Поляни пытались обойти эту трудность, произвольно располагая минимумы потенциальных кривых NiH и H_3O^+ на одном уровне.

По утверждению М. И. Темкина, однако, возможно подобное построение для W_2 . На рис. 6 приведено построение М. И. Темкина [14]. Действительно, перемещая потенциальную кривую вниз на величину q , мы найдем W_2 как разность соответствующих уровней энергии, причем расположение минимумов кривых MeH и H_3O^+ относительно друг друга фиксировано величиной $\lambda + F\eta$, принципиально доступной прямому измерению [λ — теплота адсорбции на $1/2$ моля H_2 , равная $-(D_{\text{H}_2}/2) + \varphi_{\text{MeH}}$].

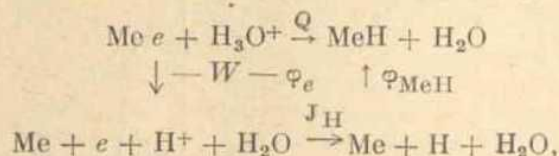
Однако это построение М. И. Темкина неправильно, так как им взято неправильное значение теплового эффекта разрядки (рис. 6) иона гидроксония

$$Q = \lambda + F\eta + q', \quad (24)$$

где $q' = +T\Delta S$.

При термохимической системе знаков, которой придерживался М. И. Темкин, а также и мы в настоящей работе, $q = -T\Delta S$. Но ошибка не только в этом.

Разберем подробнее вопрос о тепловом эффекте разрядки иона водорода. Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов нашли ее путем рассмотрения цикла



где W , φ_e , J_{H} , φ_{MeH} — соответствующие теплоты.

Из приведенного цикла ясно, что теплота перехода от гидратированного иона водорода до атомарного водорода на металле

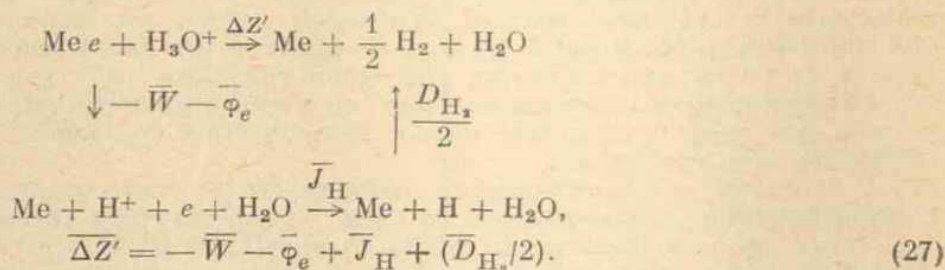
$$Q = -W - \varphi_e + J_{\text{H}} + \varphi_{\text{MeH}}. \quad (25)$$

Если чертой вверху обозначить соответствующие свободные энергии, взятые с термохимическим знаком, то из (25) получится

$$Q = -\Delta H = -\Delta Z - T\Delta S = -\bar{W} - \bar{\varphi}_e + \bar{J}_{\text{H}} + \bar{\varphi}_{\text{MeH}} + q, \quad (26)$$

где $q = -T\Delta S$.

Потенциал обратимого водородного электрода $\varphi_{\text{обр}}$ с точностью до суммы скачков потенциалов χ , лежащих целиком в металле или в растворе, определяется свободной энергией перехода от иона в растворе до молекулы водорода в газовой фазе и легко может быть вычислен из рассмотрения цикла (для стандартного состояния $p_{\text{H}_2} = 1$ атм и $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$ моль/л)



Уравнение (26) можно переписать в виде

$$Q = -F(\varphi_{\text{обр}} - \chi) - (\bar{D}_{\text{H}_2}/2) + \bar{\varphi}_{\text{MeH}} + q,$$

так как

$$-\bar{W} - \bar{\varphi}_e + \bar{J}_{\text{H}} + \bar{\varphi}_{\text{MeH}} = F(\varphi_{\text{обр}} - \chi) - (\bar{D}_{\text{H}_2}/2) + \bar{\varphi}_{\text{MeH}},$$

или, если потенциал электрода φ отличается от равновесного, то теплота реакции увеличится на $F\eta$

$$Q = -F(\varphi_{\text{обр}} - \chi) + F\eta + \lambda + q = -F(\varphi - \chi) + \lambda + q. \quad (28)$$

Как видно из уравнения (28), теплота разрядки иона водорода определяется не только величинами q , λ и ηF , но и абсолютным потенциалом, т. е. основное предположение М. И. Темкина ошибочно, и, следовательно, подобные энергетические расчеты не могут быть сопоставлены с опытом до решения проблемы абсолютного потенциала. Ошибка при вычислении энергии активации, обусловленная незнанием теплоты процесса, определяющей взаимное положение кривых, может достигать порядка самой вычисляемой величины (~ 1 эВ = 23 000 кал).

В связи с этим основной результат рассмотрения потенциальных кривых при разрядке иона водорода состоит в вычислении α из уравнения (2). В этом случае, как мы показали, все потенциальные кривые для иона H_3O^+ пересекаются в точке

$r_0/2$ и это дает возможность оценки величины α , независимо от знания абсолютного потенциала, если активный комплекс расположен близко к середине двойного слоя.

Как упомянуто выше, подобный расчет приводит к значениям α , весьма близким к единице.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при обычном теоретическом расчете энергии активации не оправдывается основное допущение теории замедленного разряда о том, что для металлов высокого перенапряжения энергия активации разрядки иона водорода ΔH^{**} связана с падением потенциала в плотной части двойного ϕ' слоя соотношением

$$\Delta H^{**} = \text{const} + 0,5 \phi' F.$$

В пределах точности проведенного выше расчета для металлов высокого перенапряжения эта связь формулируется уравнением

$$\Delta H^{**} = \text{const} + \phi' F,$$

что приводит уравнение теории замедленного разряда к виду:

$$\eta = a + \frac{RT}{F} \ln i,$$

не согласующемуся с опытом.

2. Показано, что способ вычисления энергии активации, величины α и зависимости константы a в уравнении Тафеля от природы металла, в рамках теории замедленного разряда, предложенный Хориути и Поляни, неверен, так как ими взято функционально неправильное значение теплоты разрядки иона водорода и использовано неверное выражение для потенциальной кривой отрыва протона от молекулы воды, т. е. ставший теперь общепринятым метод оценки энергии активации разрядки по Хориути и Поляни является неверным.

3. Показано, что оправдывающееся на опыте соотношение

$$\eta = a - \phi_{\text{MeH}} \text{ при } i = \text{const},$$

установленное в 1931 г. Н. И. Кобозевым и Н. И. Некрасовым, не может быть воспроизведено в теории замедленного разряда ни методом Хориути и Поляни, ни при помощи вывода А. Н. Фрумкина. А. Н. Фрумкин при записи константы равновесия разрядки иона водорода допущена термодинамическая ошибка: равновесие определялось перенапряжением, а не потенциалом электрода. При правильной записи константы равновесия уравнение Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова получается в результате отказа от теории замедленного разряда.

4. Показано, что графическая интерпретация уравнения Агара (23), произведенная М. И. Темкиным для нахождения «реальной энергии активации» методом Хориути и Поляни, неправильна. М. И. Темкиным допущена ошибка при вычислении теплового эффекта разрядки иона водорода. Вопреки утверждению М. И. Темкина, теоретический расчет энергии активации по приведенным выше схемам невозможен до решения проблемы абсолютного потенциала.

Для металлов, на которых активный комплекс при разрядке иона водорода находится в середине двойного слоя, возможно вычисление только величины α , которая в этом случае близка к единице.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
18. VI. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Bowden, Proc. Roy. Soc., 125, 446, 126, 107.
2. Gurney, Proc. Roy. Soc., 134, 137.
3. Erdey-Gruz and Folmer, Zs. phys. Chem., A 150, 203, 1930.
4. A. N. Frumkin, Zs. phys. Chem., A. 164, 121, 1933.
5. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иоффа и Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
6. Horiuti and Polanyi, Acta Physicochim. URSS, 2, 505, 1935.
7. Герцберг, Строение и спектры двухатомных молекул, ИИЛ, 1949.
8. О. А. Есин и В. А. Кожеуров, Журн. физ. химии, 17, 4, 1943.
9. N. I. Koboseff, N. I. Nekrasoff, Zs. Electrochem., 36, 529, 1930.
10. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 112, 1952.
11. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иоффа, Журн. физ. химии, 26, 1854, 1952.
12. Agar Disc. Far. Soc., No. 1, Electrode Processes, 1947, 81.
13. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 22, 1081, 1948.
14. М. И. Темкин, Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953.