

К ВОПРОСУ ОБ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РАЗРЯДА ИОНА ВОДОРОДА

М. И. Темкин и А. Н. Фрумкин

ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ ЗАМЕДЛЕННОГО РАЗРЯДА

Статья О. М. Полторака [1] вынуждает остановиться на некоторых положениях теории замедленного разряда.

О. М. Полторак оспаривает правильность развитой рядом авторов (см., напр., [2—9]) трактовки зависимости энергии активации реакции разряда ионов водорода от потенциала катода и природы металла, служащего катодом.

Прежде чем рассматривать аргументацию О. М. Полторака, укажем, что определенное суждение о природе лимитирующей стадии процесса электролитического выделения водорода может быть сделано без той или иной трактовки указанных зависимостей. Для этого нужно определить зависимость скорости выделения водорода от состава раствора для данного электрода при некотором постоянном потенциале и постоянной общей концентрации раствора [10].

Простейший опыт такого рода заключается в следующем [11]: при одном и том же потенциале измеряется скорость электролитического выделения водорода на ртути (или на другом металле с большим водородным перенапряжением) из растворов, содержащих HCl в различных концентрациях и KCl в таком количестве, чтобы сумма концентраций HCl и KCl была постоянной. При этих условиях изменение концентрации ионов водорода не сопровождается изменением строения ионного двойного слоя (в отличие от случая, когда растворы содержат только HCl), поэтому можно непосредственно определить зависимость скорости процесса от концентрации ионов водорода.

Сила тока при постоянном потенциале электрода оказывается пропорциональной концентрации HCl; таким образом катодное выделение водорода на металлах с большим перенапряжением есть реакции первого порядка по ионам водорода.

Отсюда следует, что ионы водорода участвуют в лимитирующей стадии процесса. Этим доказывается ошибочность любой из теорий, принимающих в качестве лимитирующей стадии неэлектрохимическую десорбцию водорода в той или иной форме, в том числе — теории Тафеля и защищаемой О. М. Полтораком теория Н. И. Кобозева.

Напротив, исходя из представления, что лимитирующей стадией является разряд ионов водорода, можно объяснить не только результаты описанного простейшего опыта, но и всю совокупность фактов, относящихся к зависимости скорости катодного выделения водорода на металлах с высоким перенапряжением от состава раствора [12]. Хотя этот вопрос уже неоднократно обсуждался (напр. [13]), мы считаем необходимым остановиться на нем, так как он неправильно освещен в статье О. М. Полторака.

Основным уравнением теории замедленного разряда ионов водорода является следующее:

$$\eta = a + \frac{1-\alpha}{\alpha} \psi_1 - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln [H_3O^+] + \frac{RT}{\alpha F} \ln i; \quad (1)$$

здесь η — перенапряжение, i — плотность тока, a — постоянная, зависящая от природы металла, служащего катодом, α — постоянная, характеризующая влияние электрического поля на скорость разряда ($0 < \alpha < 1$), ψ_1 — падение потенциала в диффузной части ионного двойного слоя.

По О. М. Полтораку, уравнение (1) при $\alpha = 0,5$, т. е. уравнение

$$\eta = a + \psi_1 - \frac{RT}{F} \ln [H_3O^+] + \frac{2RT}{F} \ln i, \quad (1a)$$

«в ряде случаев хорошо описывающее опытные данные, не является предсказанием теории замедленного разряда, как это часто представляется в литературе...» Уравнение (1a) объединяет зависимость перенапряжения от плотности тока и от состава раствора. Для количественного выражения зависимости перенапряжения от i необходимо наличие данных о величине постоянной α . Авторами, развивавшими теорию замедленного разряда, не утверждалось, что значение $\alpha = 0,5$ может быть выведено из основных пред-

посылку теории без дополнительных допущений*; различные исследователи стремились лишь пояснить (и притом часто по-разному) физический смысл соотношения $\alpha=0,5$ с точки зрения этой теории. Однако, как показал Фрумкин [10], если принять на основании опытных данных $\alpha=0,5$, теории замедленного разряда позволяет правильно передать зависимость перенапряжения от состава и концентрации раствора. Этот результат не связан с какими-либо допущениями о природе элементарного акта разряда. Так, при выводе уравнения (1а) можно рассматривать зависимость i от потенциала и как непосредственно данную опытом (для одной какой-либо концентрации раствора); принимая, что скорость стадийного процесса выделения водорода определяется замедленным разрядом иона водорода, находящегося в пределах двойного электрического слоя, из этой зависимости непосредственно выводится уравнение (1а), охватывающее совокупность данных, полученных для растворов различного состава при разных значениях i [14]. Утверждение О. М. Полторака неправильно также исторически, так как уравнение (1а) действительно было предсказано теорией замедленного разряда [10], после чего ряд выводов из этого уравнения получил подтверждение на опыте. Поскольку основное значение для обоснования теории замедленного разряда имеет, как это неоднократно подчеркивалось, исследование зависимости η от состава раствора, истолкование которой возможно лишь при учете строения двойного слоя, неправильно также говорить, как это делает О. М. Полторака, о «поправке на строение ионного двойного слоя по А. Н. Фрумкину».

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОТЫ РАЗРЯДА ИОНА ВОДОРОДА ОТ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА—КАТОДА

Наибольшее внимание уделяет О. М. Полторака вопросу о зависимости энергии активации разряда ионов водорода от природы металла.

В работе Хорнута и Поляни [5] приведена трактовка, из которой следует, что при определенных упрощающих предположениях (параллельное перенесение потенциальных кривых) различие в энергиях активации разряда ионов водорода на двух металлах при одинаковом потенциале полностью определяется различием энергий связи атома водорода с поверхностью металла — увеличение энергии связи на некоторую величину приводит к уменьшению энергии активации на долю α от этой величины**. В приведенной формулировке термин «одинаковый потенциал» нужно понимать так, как он обычно понимается в электрохимии, т. е. в смысле равенства значений потенциалов электродов, измеренных по отношению к одному и тому же электроду сравнения. При соединении двух находящихся «при одинаковом потенциале» электродов металлическим проводником, в нем не возникает тока***.

В основе вывода лежит следующее положение: разность тепловых эффектов разряда иона водорода на металлах, имеющих одинаковый потенциал, равна разности энергий связи атома водорода с поверхностью металла.

О. М. Полторака считает, что наряду с разностью энергий связи атома водорода с поверхностью металла должна быть учтена разность энергий выхода электрода из металла.

Это мнение отнюдь не ново — оно высказывалось неоднократно; в работе Хорнута и Поляни оно уже было рассмотрено и была показана его ошибочность****. Как указывают Хорнута и Поляни, эта часть их работы основана на соображениях, изложенных Фрумкинским. Вызывает удивление тот факт, что О. М. Полторака вообще не упоминает об этой части цитированной работы.

О. М. Полторака, следуя Н. И. Кобозеву и Н. И. Некрасову, считает, что тепловой эффект разряда иона водорода с образованием адсорбированного на металле атома H определяется уравнением

$$Q = -W_{H^+} - \varphi_{\text{с}} + I_H + \varphi_{\text{Me-H}} \quad (2)$$

* Ср., напр., [14], стр. 60: «Необходимо признать, что до сих пор никто не сумел объяснить, почему величина α , по крайней мере в этом случае (т. е. в случае ртути, — авт.), так близка к $1/2$ и остается постоянной в таком широком интервале потенциалов», а также [15], стр. 47: «... ни одна из предложенных теорий не сумела объяснить заслуживающий внимания факт сохранения α постоянного значения, очень близкого к 0,5 в широком интервале плотностей тока...».

** Увеличение энергии связи Me—H так же влияет на энергию активации разряда иона водорода, как и повышение перенапряжения. В статье Хорнута и Поляни величина этих двух эффектов выражается различными коэффициентами: α — в первом случае и $(1-\alpha)$ во втором, что является ошибкой. Ошибка эта перешла и в некоторые более поздние работы зарубежных авторов, например [16].

*** Заметим, что выполнение этого условия для двух металлов I и II не означает равенства потенциалов в двух точках, лежащих соответственно в металле I и в металле II. Потенциалы в этих точках должны отличаться на величину разности потенциалов (Гальвани-потенциала по терминологии международного комитета по электрохимической кинетике и термодинамике [17]) на границе металл I/металл II.

**** См. подстрочное примечание на стр. 524 их работы [5].

W_{H^+} — теплота гидратации протона, I_H — теплота ионизации атома водорода, Φ_e — энергии выхода электрона из металла, Φ_{Me-H} — энергия связи металла с водородом.

Уравнение (2), однако, неправильно, так как при его выводе не было принято во внимание, что газовая среда является изолятором и разные точки этой среды при электростатическом равновесии, вообще говоря, находятся при различном потенциале.

Рассмотрим два различных металла I и II, погруженные в раствор кислоты и функционирующие как водородные электроды (рис. 1); над раствором — атмосфера водорода. Пусть оба электрода имеют одинаковый потенциал, а именно — потенциал обратимого водородного электрода, отвечающий данному давлению водорода и данной концентрации кислоты; таким образом система находится в равновесии, которое, согласно выше сказанному, не нарушится, если мы установим между обоими металлами проводящее металлическое соединение. Мы можем провести разряд иона водорода с образованием атома, адсорбированного на металле I; следующим путем (в этом и следующем параграфе все энергетические величины выражены в электроновольтах):

1) Переводим протон из точки в растворе 4 в точку над раствором у его поверхности 3*. При этом поглощается тепло, равное теплоте гидратации W_{H^+} .

2) Переводим электрон из металла I в точку у поверхности этого металла 1. При этом поглощается тепло $(\Phi_e)_I$.

3) Переводим протон из точки у поверхности раствора 3 в точку у поверхности первого металла I. Величина потенциала в этих точках различна. Разность потенциалов между точкой у поверхности металла, находящегося в равновесии с раствором, и точкой у поверхности раствора мы будем называть, в соответствии с терминологией, рекомендованной международным комитетом по электрохимической кинетике и термодинамике [17], Вольта-потенциалом металл — раствор**. Обозначим ее для случая металла I V_{IS} . При указанном переносе протона мы, следовательно, затрачиваем работу, равную V_{IS} . Такое же количество работы мы затратили бы, если бы перевели электрон из точки 1 в точку 3. На основании формулы Гиббса — Гельмгольца количество поглощенного тепла равно $(V_{IS} - T \frac{dV_{IS}}{dT})$.

4) Теперь у нас протон и электрон находятся рядом и мы можем их соединить в атом II. При этом выделяется тепло I_H .

5) Атом H адсорбируем на металле I, что дает тепловой эффект $(\Phi_{Me-H})_I$ ***. Суммарное количество полученной энергии Q_I определяется равенством

$$Q_I = -W_{H^+} - (\Phi_e)_I - (V_{IS} - T \frac{dV_{IS}}{dT}) + I_H + (\Phi_{Me-H})_I. \quad (3)$$

Проведя аналогично процесс разряда иона водорода с образованием атома H, адсорбированного на металле II, получим энергию

$$Q_{II} = -W_{H^+} - (\Phi_e)_{II} - (V_{IIS} - T \frac{dV_{IIS}}{dT}) + I_H + (\Phi_{Me-H})_{II}. \quad (4)$$

Здесь V_{IIS} — Вольта-потенциал металл II — раствор, т. е. разность потенциалов в точке 2 у поверхности металла II и в точке 3 у поверхности раствора.

* Термин «у поверхности» означает, что расстояние между рассматриваемой точкой и границей раздела мало по сравнению с геометрическими размерами системы, но велико по сравнению с радиусом действия молекулярных сил и сил электрического изображения.

** Предполагается, что Φ_{Me-H} включает, наряду с энергией связи $Me-H$, также разность теплот смачивания водой поверхности металла, покрытой водородом, и чистой поверхности металла.

*** Величины эти часто называются также контактными разностями потенциалов. Однако мы не будем здесь пользоваться этим обозначением, так как в термин «контактная разность потенциалов» вкладывается иногда и другое содержание.

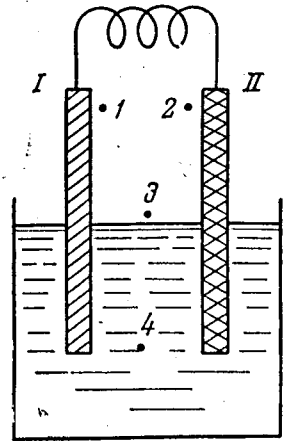


Рис. 1

Отсюда

$$Q_{II} - Q_I = (\varphi_{Me-II})_{II} - (\varphi_{Me-II})_I - [(\varphi_e-)_{II} - (\varphi_e-)_{I}] - (V_{IIS} - V_{IS}) + T \left(\frac{dV_{IIS}}{dT} - \frac{dV_{IS}}{dT} \right). \quad (5)$$

Как известно, разница энергий выхода электронов из металлов равна Вольта-потенциалу между этими металлами. Поэтому

$$(\varphi_e-)_{II} - (\varphi_e-)_{I} = V_{II-I}, \quad (6)$$

где V_{II-I} — Вольта-потенциал между металлами II и I, т. е. разность потенциалов в точках 2 и 1.

Легко видеть, что

$$V_{IIS} - V_{IS} = V_{II-I}. \quad (7)$$

Величина V_{II-I} , как известно, практически не зависит от температуры (как и величины φ_e-); поэтому из уравнения (7) следует, что $\frac{dV_{IIS}}{dT} = \frac{dV_{IS}}{dT}$.

Таким образом

$$Q_{II} - Q_I = (\varphi_{Me-II})_{II} - (\varphi_{Me-II})_I, \quad (8)$$

что согласуется с трактовкой, приведенной в статье Хорнута и Поляни.

Ошибка О. М. Полторака, как можно видеть из сопоставления применяемого им уравнения (2) с правильными уравнениями (3) и (4), произошла вследствие неучета Вольта-потенциалов металл — раствор.

Для полноты укажем, что теплота гидратации W_{II+} включает в себя два слагаемых — энергию взаимодействия растворенного протона с окружающими его молекулами воды и изменение энергии при прохождении заряда протона сквозь двойной слой на границе раствор — газовая фаза. Таким образом, W_{II+} есть так называемая «реальная» теплота гидратации. (Первое из указанных слагаемых называют иногда «идеальной» теплотой гидратации, оно недоступно измерению).

Уравнение, эквивалентное правильному уравнению (3) (по без члена $T \frac{dV}{dT}$), было впервые опубликовано в трудах конференции, происходившей в 1929 г., в докладе И. А. Казарновского [18], со ссылкой на сообщение Фрумкина. Уравнение, приведенное И. А. Казарновским, отличается от уравнения (3) тем, что относится к иону металла, поэтому в нем вместо величины φ_{Me-II} фигурирует теплота сублимации металла. При этом уже было подчеркнуто, что величина W_{Me+} , фигурирующая в уравнении, является реальной теплотой гидратации в разъясненном выше смысле, а также, что уравнение содержит Вольта-потенциал металл — раствор, а не скачок потенциала на границе металл — раствор.

Необходимость учета Вольта-потенциалов при энергетических расчетах электрохимических величин, в которые входят энергии гидратации ионов и работы выхода электронов, неоднократно подчеркивалась в современной литературе (см., напр., [19]).

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ УРАВНЕНИЯ БРЕНСТЕДА В ТЕОРИИ ЗАМЕДЛЕННОГО РАЗРЯДА

В недавней статье [8] было показано, что установленное Хорнутом и Поляни соотношение между теплотой адсорбции водорода на металле и энергией активации разряда на этом металле непосредственно следует из трактовки водородного электрода как кислоты (в смысле Бренстеда), предложенной Фрумкиным еще в 1932 г. [3] и послужившей отправным пунктом для рассмотрения Хорнутом и Поляни*.

Возражения О. М. Полторака против этого вывода сводятся к тому, что вывод якобы предполагает равновесие между ионами водорода в растворе и его атомами, адсорбированными на электроде, как это принимается в теориях замедленной десорбции и, следовательно, означает отказ от теории замедленного разряда.

В действительности вывод не содержит этого предположения. Вообще, вопрос о соотношении скоростей стадий разряда и десорбции не имеет отношения к вопросу о зависимости энергии активации разряда от энергии связи атома водорода с металлом. Очевидно, вывод закономерностей, относящихся к стадии разряда, не требует никаких предположений о скорости десорбции, являющейся другим, независимым процессом. Поэтому замечания О. М. Полторака ошибочны.

* Согласно О. М. Полтораку, «уравнение Бренстеда является аналитической записью графического построения Хорнутом и Поляни». В действительности уравнение Бренстеда было получено в результате обобщения опытного материала в области кислотно-щелочного катализа и правильность его ни в какой мере не связана с законностью истолкования, которое было дано ему методом потенциальных кривых Хорнутом и Поляни. Применение уравнения Бренстеда к проблеме водородного перенапряжения [3] также предшествовало работе Хорнутом и Поляни.

При критике вывода А. Н. Фрумкина О. М. Полторака искажает его содержание. Как совершенно ясно указано в [8] на стр. 1858, фигурирующая в выводе величина c_H , введенная для того, чтобы выразить «константу основности» электрода через φ_{Me-H} , является в этом случае значением «поверхностной концентрации водорода, которое установилось бы при отсутствии процессов перехода атомов водорода в молекулы, т. е. при наличии равновесия между ионами в растворе и атомами на поляризованном электроде». Так как согласно теории замедленного разряда при протекании процесса электролиза такое равновесие не осуществляется, то величина c_H в уравнении (7) цитированной работы, в отличие от величины c_H в уравнениях Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова, вовсе не равна концентрации адсорбированного водорода, реально устанавливающейся в условиях стационарного протекания электролиза и зависящей от соотношения скоростей стадий разряда и десорбции. Несмотря на полную ясность в изложении этого вопроса в [8], О. М. Полторака считает возможным утверждать, что «в уравнении (17) (то же, что уравнение (7) у Фрумкина, — *авт.*) c_H — действительная стационарная концентрация атомов водорода на электроде» и отсюда сделать вывод относительно «отказа от представления о замедленности разрядки» в [8].

Приведенный в [8] на стр. 1858 вывод касается вопроса о зависимости перенапряжения от величины φ_{Me-H} для данной плотности тока при постоянном составе раствора и, в частности, постоянной концентрации ионов водорода. Очевидно, что в этом случае при изменении природы металла перенапряжение и потенциал меняются на одинаковую величину и в соотношениях между c_H и φ_{Me-H} можно с одинаковым правом пользоваться величинами перенапряжения и потенциала. По этой же причине величина концентрации ионов водорода опущена в уравнении статьи [8], в котором дается выражение для величины плотности тока в зависимости от константы основности электрода. Высказывания О. М. Полторака о термодинамической ошибке, якобы допущенной Фрумкинским, лишены, таким образом, всякого основания.

Как было показано в v_1^* [8], из теории замедленного разряда можно получить соотношение

$$\eta = \text{const} - \varphi_{Me-H} \quad (9)$$

между перенапряжением и энергией связи (при постоянных плотности тока и составе раствора), в то время как теория Н. И. Кобозева при последовательном ее развитии приводит к другим соотношениям между η и φ_{Me-H} , явно противоречащим опыту. О. М. Полторака утверждает, что это различие в результатах расчета связано с вышеупомянутой мнимой термодинамической ошибкой. В действительности оно целиком обусловлено различной интерпретацией физического смысла величины c_H в теории замедленного разряда и в теории Н. И. Кобозева.*

* Покажем еще, что результат, выраженный уравнением (9), можно получить при помощи уравнения Бренстеда и в более общем виде, включающем также зависимость плотности тока от концентрации ионов водорода $[H_3O^+]$. Для этого в соотношение между c_H и $[H_3O^+]$ нужно ввести величину потенциала электрода:

$$c_H = \text{const } e^{-\frac{\varphi F}{RT}} e^{\frac{\varphi_{Me-H} F}{RT}} [H_3O^+]. \quad (a)$$

Для «константы основности» электрода K_B^* находим, как и в [8],

$$K_B^* = \text{const} \frac{c_H}{[H_3O^+]} = \text{const } e^{-\frac{\varphi F}{RT}} e^{\frac{\varphi_{Me-H} F}{RT}}. \quad (b)$$

Согласно уравнению Бренстеда, константа скорости присоединения протона к основанию, т. е. к свободной от адсорбированного водорода поверхности электрода, k пропорциональна K_B^α , где $0 < \alpha < 1$.

$$k = g K_B^\alpha. \quad (c)$$

Из (b) и (c) для скорости разряда пона H_3O^+ находим [выражение

$$i = k [H_3O^+] = \text{const} [H_3O^+] e^{-\alpha \frac{\varphi F}{RT}} e^{\alpha \frac{\varphi_{Me-H} F}{RT}}. \quad (d)$$

Из (d) следует

$$\varphi = \text{const} - \frac{RT}{\alpha F} \ln i + \frac{RT}{\alpha F} \ln [H_3O^+] + \varphi_{Me-H} \quad (e)$$

и, следовательно,

$$\eta = \text{const} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln [H_3O^+] - \varphi_{Me-H}. \quad (f)$$

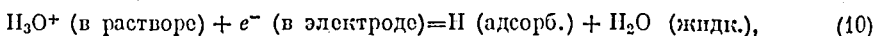
В уравнение (f) не входит величина ψ , так как, в нашем выводе мы не делали различия между объемной и поверхностной концентрацией ионов H_3O^+ . В остальном уравнение (f) передает зависимость перенапряжения от i , $[H_3O^+]$ и φ_{Me-H} в соответ-

Для полноты отметим еще следующее. О. М. Полторак полагает, что в рассмотренной выше трактовке факторов, определяющих зависимость теплового эффекта разряда ионов водорода от природы металла, различные металлы сравниваются «при одинаковой силе тока». В действительности сравнение производится, как разъяснено выше, при одинаковом потенциале. Сравнение при одинаковой силе тока вообще не имеет смысла. Поэтому будем считать, что О. М. Полторак имеет в виду одинаковую плотность тока. При одинаковой плотности тока, если предположим, что фактор в уравнении Аррениуса для разряда ионов одинаков на разных металлах (как можно ожидать из теоретических соображений [9]), энергия активации на разных металлах одинакова. Тогда, в соответствии с трактовкой Хориути и Поляни, должны равняться и тепловые эффекты разряда на различных металлах, а вовсе не отличаться на $\varphi_{\text{Me-H}}$, как утверждает О. М. Полторак при изложении выводов Хориути и Поляни.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ ПРИ ЭЛЕМЕНТАРНОМ АКТЕ РАЗРЯДА ИОНА ВОДОРОДА

Рассмотрим теперь утверждения О. М. Полторак об ошибочности вывода значения теплового эффекта разряда H_3O^+ у Темкина [7].

Согласно Темкину, процесс разряда



проводимый при перенапряжении η , сопровождается выделением тепла (в калориях)

$$Q = \lambda + q + F\eta. \quad (11)$$

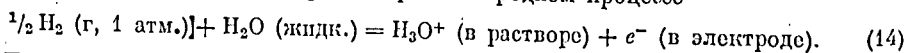
При этом λ обозначает количество тепла, выделяющегося при процессе



т. е. теплоту адсорбции $\frac{1}{2}$ моля H_2 на электроде, погруженном в раствор, а q определяется уравнением

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

где ΔS обозначает изменение энтропии при электродном процессе



О. М. Полторак предлагает вместо уравнения (11) следующее выражение для теплового эффекта разряда иона водорода:

$$Q = -F\varphi_{\text{равн}} + \lambda + q + F\eta. \quad (15)$$

Здесь $\varphi_{\text{равн}}$ обозначает потенциал обратимого водородного электрода*.

Применение закона Гесса показывает, что сущность разногласия сводится к следующему.

Согласно Темкину, если электродный процесс (14) проводится обратимо, т. е. если $\eta = 0$, то он сопровождается поглощением тепла в количестве q . Это положение непосредственно следует из определения энтропии, в соответствии с которым при изотермическом обратимом процессе изменение энтропии $\Delta S = \frac{q}{T}$, где q — количество поглощенного тепла.

Согласно Полтораку, процесс (14) при $\eta = 0$ сопровождается поглощением тепла в количестве $-F\varphi_{\text{равн}} + q$.

Чтобы разъяснить этот вопрос, разовьем более полно трактовку, намеченную в статье Темкина [7].

При термодинамическом рассмотрении электрохимических процессов целесообразно, наряду с химическими потенциалами μ_i , ввести электрохимические потенциалы $\tilde{\mu}_i$, как это было предложено Гуггенгеймом и, независимо от него, Бренстедом.

В соответствии с теорией замедленного разряда. При $i = \text{const}$ и $[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{const}$ уравнение (1) переходит в уравнение (9). Таким образом, в противоположность утверждениям О. М. Полторак, применяя уравнение Бренстеда к поляризованному электроду, можно вывести все количественные соотношения теории замедленного разряда.

* В соответствующем уравнении статьи О. М. Полторак вместо $\varphi_{\text{равн}}$ фигурирует $(\varphi_{\text{равн}} - \chi)$. Так как, однако, смысл величины χ в этой статье не разъяснен, мы ее опускаем. Мы не рассматриваем также ошибочные замечания О. М. Полторак о знаке q (который ясно указан в статье Темкина), поскольку в дальнейших выводах О. М. Полторак эти замечания фактически не используются.

По определению указанных авторов

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \psi, \quad (16)$$

где z_i — отношение заряда частицы компонента X_i к элементарному электрическому заряду, ψ — электрический потенциал в месте, где находится частица.

К этому следует добавить, что зависимость μ_i от ψ создается исключительно зависимостью энергии частицы от потенциала, энтропия же от потенциала не зависит. Поэтому если мы введем величину — парциальное молярное электрохимическое теплосодержание компонента X_i , которое мы будем обозначать $\tilde{H}_i$, наряду с парциальным молярным химическим теплосодержанием H_i , то эти величины будут связаны уравнением

$$\tilde{H}_i = H_i + z_i F \psi. \quad (17)$$

Различать электрохимическую и химическую величины для парциальной молярной энтропии не имеет смысла.

Далее, введем изменение при реакции электрохимической свободной энергии Гиббса $\Delta \tilde{G}$, определяемое как разность между суммой электрохимических потенциалов продуктов реакции и такой же суммой для исходных веществ, в отличие от химической величины ΔG , определяемой аналогично при помощи химических потенциалов.

Для электродного процесса, связанного с освобождением z электронов и протекающего при скачке потенциала электрод — раствор, равном φ ,

$$\Delta \tilde{G} = \Delta G - z F \varphi, \quad (18)$$

так как для всех участников процесса, кроме электронов, $\tilde{\mu} = \mu$ (поскольку мы принимаем в растворе $\psi = 0$), а для электронов в металле (где $\psi = \varphi$)

$$\tilde{\mu}_{e-} - \mu_{e-} = F \varphi. \quad (19)$$

Аналогично введем изменения электрохимического и химического теплосодержаний при реакции $\Delta \tilde{H}$ и ΔH , как разность сумм величин $\tilde{H}_i$, [или, соответственно, H_i для продуктов реакции и исходных веществ.

На основании уравнения (17) соотношение между $\Delta \tilde{H}$ и ΔH для электродного процесса вполне аналогично уравнению (18):

$$\Delta \tilde{H} = \Delta H - z F \varphi. \quad (20)$$

Для электрохимических процессов величины $\Delta \tilde{G}$ и $\Delta \tilde{H}$ играют такую же роль, как величины ΔG и ΔH для химических процессов с участием незаряженных частиц. Условием равновесия при электрохимических процессах является равенство

$$\Delta \tilde{G} = 0. \quad (21)$$

Количество тепла, поглощаемое при электрохимическом процессе, равно увеличению электрохимического теплосодержания $\Delta \tilde{H}$. Величины $\Delta \tilde{G}$ и $\Delta \tilde{H}$ связаны равенством

$$\Delta \tilde{G} = \Delta \tilde{H} - T \Delta S, \quad (22)$$

где ΔS — изменение энтропии при электрохимическом процессе.

Из уравнений (18) и (21) следует, что для электродного процесса

$$\Delta G = z F \varphi_{\text{равн}}. \quad (23)$$

Таким образом, уравнение (18) можно представить в следующем виде:

$$\Delta \tilde{G} = z F (\varphi_{\text{равн}} - \varphi). \quad (24)$$

Введем перенапряжение при помощи определения

$$\eta = \varphi_{\text{равн}} - \varphi, \quad (25)$$

тогда

$$\Delta \tilde{G} = z F \eta. \quad (26)$$

В частности, для процесса (14)

$$\Delta \tilde{G} = F \eta, \quad (27)$$

поскольку $z = 1$.

Таким образом уравнение (22) в применении к процессу (14) даст

$$\Delta \tilde{H} = F \eta + T \Delta S. \quad (28)$$

Именно это выражение для количества тепла, поглощаемого при процессе (14) (или выделяемого при обратном процессе), используется в статье Темкина. В частности, при равновесном потенциале электрода (т. е. при $\eta = 0$):

$$\Delta \tilde{H}_{\varphi=\varphi_{\text{равн}}} = T\Delta S; \quad (29)$$

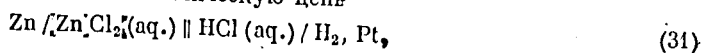
а при отсутствии скачка потенциала между электродом и раствором (т. е. когда согласно уравнению (25) $\eta = \varphi_{\text{равн}}$)

$$\Delta \tilde{H}_{\varphi=0} = \Delta \tilde{H} = F\varphi_{\text{равн}} + T\Delta S. \quad (30)$$

Сравнивая полученное выражение для $\Delta \tilde{H}$ с вытекающей из уравнения (15) О. М. Полторака величиной $(-F\varphi_{\text{равн}} + q)$ для количества тепла, поглощаемого в процессе (14) при $\eta = 0$, мы видим, что они отличаются лишь знаком у $F\varphi_{\text{равн}}$. Вывод уравнения (15) в статье О. М. Полторака весьма громоздок, так как содержит излишние звенья цикла, связанные с использованием ошибочного уравнения (2). По смыслу вывода, О. М. Полторака считает количество тепла, поглощаемое в процессе (14) при $\eta = 0$, равным простому химическому теплосодержанию ΔH ; следовательно, в его формуле, если принять предлагаемую им трактовку, знак «—» величины $F\varphi_{\text{равн}}$ должен быть заменен на «+». Таким образом основной источник ошибки О. М. Полторака состоит в том, что количество тепла, поглощаемое при $\varphi = \varphi_{\text{равн}}$, он считает равным ΔH , а не $\Delta \tilde{H}$, в то время как в действительности различие между ΔH и $\Delta \tilde{H}$ исчезает лишь при $\varphi = 0$. К этому добавляется указанная ошибка в знаке.

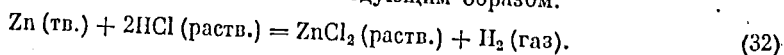
Наше изложение по необходимости несколько абстрактно, так как относится к отдельному электродному процессу и поэтому оперирует величинами, не доступными непосредственному измерению. Чтобы сделать наглядным смысл использованного нами способа рассмотрения, применим его к гальванической цепи. В этом случае количество тепла, поглощаемое (или выделяемое) при протекании реакции, может быть непосредственно определено в калориметрическом опыте.

В качестве примера возьмем гальваническую цепь



причем диффузионный потенциал на границе растворов будем предполагать элиминированным.

Реакцию в цепи (31) обычно записывают следующим образом:



Изменение химического теплосодержания при реакции (32), $\Delta H_{\text{цепь}}$, которое может быть найдено из термодинамических данных, равно количеству тепла, поглощаемому при простом растворении цинка в соляной кислоте (фактически тепло выделяется, так что $\Delta H_{\text{цепь}}$ отрицательно).

Такой же тепловой эффект мы получим в цепи (31), если замкнем ее пакоротко, так что реакция (32) будет протекать без совершения полезной внешней работы (будет лишь произведена небольшая работа, связанная с изменением объема при реакции, которую мы не включаем в полезную работу).

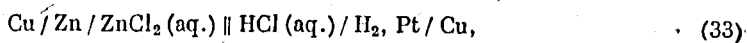
Если, однако, мы заставим цепь (31) совершить полезную работу (например, посредством электрического мотора поднять груз), то количество поглощаемого тепла изменится и, следовательно, перестанет быть равным $\Delta H_{\text{цепь}}$.

Цепь совершает максимальную полезную работу, когда она работает обратимо, т. е. когда скачки потенциала на границах электрод—раствор равны соответствующим равновесным значениям.

В этих условиях количество поглощаемого тепла равно $T\Delta S_{\text{цепь}}$, где $-\Delta S_{\text{цепь}}$ — изменение энтропии при реакции (32).

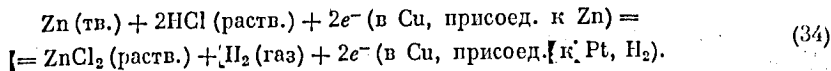
Мы привели здесь эти элементарные положения, так как обычное изложение их может все же дать повод к недоумению — каким образом тепловой эффект одной и той же реакции (32) имеет в разных случаях различное значение и то отвечает, то не отвечает величине $\Delta H_{\text{цепь}}$? Можно в ответ сослаться на закон сохранения энергии, согласно которому разность количества поглощенного тепла и произведенной работы (выраженной в тепловых единицах) должна быть постоянна. Однако сущность рассматриваемых явлений этим недостаточно раскрывается.

Применим теперь развитый выше способ рассмотрения. Заметим прежде всего, что для того, чтобы присоединить цепь (31) к электромотору или каким-либо другим способом использовать ее для получения полезной работы, нам придется воспользоваться проводами, например медными. Вообще, правильно разомкнутая гальваническая цепь должна на обоих концах иметь одинаковые фазы. Поэтому лишь следующая запись цепи



(или эквивалентная ей) является полной. Пусть медные провода присоединены к медным же обкладкам конденсатора.

При функционировании цепи происходит перенос электронов из меди, присоединенной к цинковому электроду, в медь, присоединенную к водородному электроду. Уравнение (32), следовательно, для рассматриваемой разомкнутой цепи должно быть заменено следующим:



Будем предполагать, как это обычно делается в химической термодинамике, что в реакцию вступают весьма малые количества веществ, а соответствующие эффекты пересчитываются на количества веществ, отвечающие уравнению реакции. При этих условиях потенциалы обкладок конденсатора будут постоянными в ходе реакции. Обозначим потенциал в меди, присоединенной к цинку, через ψ' , а в меди, присоединенной к водородному электроду, через ψ'' . Тогда, вычисляя изменение электрохимического теплосодержания $\Delta \tilde{H}_{\text{цепь}}$, отвечающего реакции (34), с учетом потенциала, при котором находятся электроны — продукты реакции и электроны — исходные вещества, мы получим

$$\Delta \tilde{H}_{\text{цепь}} = \Delta H_{\text{цепь}} - 2F(\psi'' - \psi'). \quad (35)$$

Величина $\Delta \tilde{H}_{\text{цепь}}$ определяет количество тепла, поглощаемое в цепи. Если цепь замкнута накоротко, то $\psi'' = \psi'$ и $\Delta \tilde{H}_{\text{цепь}} = \Delta H_{\text{цепь}}$. Если цепь работает обратимо, то $\psi'' - \psi' = E$, т. е. электродвижущей силе цепи.

Так как $-2FE = \Delta G_{\text{цепь}}$, то в этом случае

$$\Delta \tilde{H}_{\text{цепь}} = \Delta H_{\text{цепь}} - \Delta G_{\text{цепь}} = T\Delta S_{\text{цепь}}.$$

Реакция в гальванической цепи не совершает полезной механической работы непосредственно (в отличие, например, от химической реакции, проводимой при помощи «ящика Вант-Гоффа»); она дает электрическую потенциальную энергию. Последнюю, конечно, можно использовать для производства работы или превратить в другие виды энергии, но эти превращения могут быть полностью отделены от процессов в гальванической цепи.

Аналогия между соотношениями для гальванической цепи и полученными выше соотношениями для отдельного электрода очевидна.

Для обратимо работающей цепи $\Delta \tilde{H}_{\text{цепь}} = T\Delta S_{\text{цепь}}$, для обратимо функционирующего электрода $\Delta \tilde{H} = T\Delta S$. Для короткозамкнутой цепи $\Delta \tilde{H}_{\text{цепь}} = \Delta H_{\text{цепь}}$, для электрода при $\phi = 0$ (при «абсолютном нуле потенциала») $\Delta \tilde{H} = \Delta H$.

Попробуем, следуя О. М. Полтораку, принять, что поглощение тепла, сопровождающее электродный процесс, происходящий при равновесном потенциале, равно $-F\phi_{\text{равн}} + T\Delta S$, где ΔS — изменение энтропии при электродном процессе.

В таком случае количество тепла, поглощаемое в элементе (31) в условиях, когда оба электрода функционируют при равновесных значениях скачка потенциала электрод — раствор, т. е. в условиях, когда элемент работает обратимо, будет определяться разностью

$$[-F(\phi_{\text{равн}})_{\text{Zn}} + T(\Delta S)_{\text{Zn}}] - [-F(\phi_{\text{равн}})_{\text{H}_2} + T(\Delta S)_{\text{H}_2}],$$

где $(\phi_{\text{равн}})_{\text{Zn}}$ — значение $\phi_{\text{равн}}$ для цинкового электрода и т. д. Эта разность равна

$$[-F(\phi_{\text{равн}})_{\text{Zn}} + F(\phi_{\text{равн}})_{\text{H}_2}] + T\Delta S_{\text{цепь}},$$

где $\Delta S_{\text{цепь}}$ — изменение энтропии при реакции (32).

Так как количество тепла, поглощаемого в обратимо работающем элементе, равно $T\Delta S_{\text{цепь}}$, то мы приходим к выводу, что $(\phi_{\text{равн}})_{\text{Zn}} = (\phi_{\text{равн}})_{\text{H}_2}$.

Хотя нам неизвестны отдельные скачки потенциала на границах электрод — раствор, но мы можем с несомненностью утверждать, что на разных электродах они различны. Разность $(\phi_{\text{равн}})_{\text{H}_2} - (\phi_{\text{равн}})_{\text{Zn}}$ равна величине E , уменьшенной на отдельный скачок потенциала (Гальвани-потенциал) на границе цинк — платина. Таким образом, ошибочность утверждения О. М. Полторака делается очевидной.

Невозможность равенства величины $\phi_{\text{равн}}$ для различных электродов следует уже из того, что для одинаковых электродов, но при различной концентрации потенциал-определяющих ионов, $\phi_{\text{равн}}$ различны.

Заметим еще, что так как для двух металлов разность величин λ равна разности величин $\varphi_{\text{Me-H}}^*$, а q не зависит от природы металла, служащего водородным электродом, то уравнение (11) непосредственно приводит к уравнению (8), обобщенному выше; уравнение (15) при сопоставлении с (8) вновь дает в качестве следствия равенство отдельных скачков потенциала $\varphi_{\text{равн}}$ для различных границ электрод-раствор.

Таким образом доказана правильность уравнения (11). Оно выражает Q как функцию η . Используя уравнения (13), (25) и (30), преобразуем его в следующее уравнение

$$Q = \Delta H + \lambda - F\varphi, \quad (36)$$

дающее Q как функцию φ .

Учитывая приближенный характер расчетов, связанных с потенциальными кривыми, в этих расчетах можно пренебрегать отличием тепловых эффектов при комнатной температуре от их значений при $T = 0$, обусловленным разностями сумм теплоты продуктов реакции и исходных веществ. В этом приближении величина Q , согласно уравнению (36), может быть принята независимой от температуры, если при изменении температуры поддерживается постоянное значение скачка потенциала электрод-раствор φ .

Для приближенного рассмотрения энергетических соотношений при элементарном акте реакции (10), следуя Хориути и Поляни, строят потенциальные кривые, выражающие энергию начального состояния, т. е. иона H_3O^+ в сочетании с электроном в электроде, и конечного состояния, т. е. адсорбированного на электроде атома H и молекулы H_2O , как функцию координаты протона, переходящего из иона H_3O^+ в адсорбированное состояние.

Первую из указанных кривых Хориути и Поляни, а за ними и другие авторы, не точно определяют как потенциальную кривую иона; следует учитывать, что начальное состояние наряду с ионом включает электрон в металле.

Разность ординат минимумов указанных потенциальных кривых должна равняться тепловому эффекту рассматриваемого процесса, т. е. величине Q .

Из уравнения (36) видно, что Q является функцией φ , так что относительное расположение потенциальных кривых изменяется при изменении скачка потенциала металл-раствор. Этим, согласно Хориути и Поляни, создается зависимость энергии активации процесса разряда от φ .

При постоянном φ мы получаем одну и ту же диаграмму для разных температур. Так как, однако, величина φ недоступна измерению, в [7] строится энергетическая диаграмма не для заданного φ , а для заданного η . Из уравнения (11) видно, что при таком построении разность уровней минимумов потенциальных кривых определяется, наряду с другими, величиной $q = T\Delta S$. Вследствие этого для каждой температуры мы получаем свою диаграмму (величину ΔS можно считать не зависящей от температуры в том же приближении, в каком ΔH и λ не зависят от температуры). Разность минимумов кривых зависит также от концентрации ионов H_3O^+ , а если не принимать, что $p_{\text{H}_2} = 1$ атм, то и от давления водорода.

В этом, а также в том обстоятельстве, что вообще величина термодинамического характера $T\Delta S$ входит в построение энергетической диаграммы элементарного акта реакции, нет ничего удивительного, если не забывать, что диаграмма строится для данного значения $\eta = \varphi_{\text{равн}} - \varphi$, и поэтому включает, наряду с величинами, характеризующими элементарный процесс, также величину $\varphi_{\text{равн}}$, имеющую термодинамическую природу.

Поскольку величина $q = T\Delta S$ относится к отдельному электроду, она не может быть непосредственно измерена. Задача нахождения q для отдельного электрода относится к кругу задач, связанных с проблемой «абсолютных потенциалов». Как указано в [7],

$$q = -FT \frac{\partial \varphi_{\text{равн}}}{\partial T}. \quad (37)$$

Поэтому построение описанной энергетической диаграммы неосуществимо (без решения проблемы «абсолютных потенциалов») не только для данного φ , но и для данного η . Но если мы опустим минимум потенциальной кривой, отвечающий начальному состоянию процесса (10), на величину q , энергия активации W увеличится на αq , так что из теоретического построения можно определить величину $A = W + \alpha q$ для данного η . Вместе с тем, как показано в [7], величина A может быть непосредственно вычислена из опытных данных, так что результаты теоретического построения могут быть сравнены с опытом без решения проблемы абсолютных потенциалов.

Этот основной вывод работы [7] О. М. Полторака пытается оспаривать, опираясь на предложенное им несостоятельное уравнение (15).

* $\lambda = \varphi_{\text{Me-H}} - 0,5 D_{\text{H}_2}$, где D_{H_2} — теплота диссоциации H_2 на атомы (здесь $\varphi_{\text{Me-H}}$ в калориях).

О ВЫЧИСЛЕНИИ ВЕЛИЧИНЫ α

Значительное место в статье О. М. Полторака уделено попыткам доказательства невозможности получить значение $\alpha = 0,5$ из теории замедленного разряда, которая, по О. М. Полтораку, с необходимостью приводит к $\alpha = 1$. Указание О. М. Полторака о том, что метод расчета Хориути и Поляни [5] не дает опытного значения $\alpha = 0,5$, повторяет лишь то, что было уже давно замечено О. А. Есиным и В. А. Кожуровым [6]. При рассмотрении условий разряда водорода на ртути О. М. Полторака воспроизводит однако ошибку, сделанную ранее Н. И. Кобозевым, а именно: приравнивает энергию адсорбции атома Н на ртути энергии связи в газообразном гидриде HgH , т. е. 8,5 ккал. Хотя в статьях Фрумкина, З. А. Иофа и В. С. Багоцкого [8,20] уже дважды было показано, что для этого нет никаких оснований, приходится еще раз вернуться к этому вопросу. В качестве подтверждения суще-

ствования зависимости между энергиями адсорбции Н на металлах и энергиями связи в гидридах MeH Н. И. Кобозев [21] ссылается на приближенно линейное соотношение между постоянной a уравнения Тафеля, зависящей от энергии адсорбции Н, и упомянутой энергией связи. Соотношение это иллюстрируется графиком на стр. 124 цитированной работы Н. И. Кобозева, построенным по точкам, относящимся к Hg , Cd , Zn , Ag и Cu . Иная картина получается, однако, если сопоставить значения a для всех металлов, для которых известны энергии связи газообразных гидридов. Величины энергий связи на рис. 2 взяты из последней имеющейся в литературе сводки [22], значение a для Bi из работы [23]* для Au из работы [24], остальные значения из сводки в [12]. Используемая величина энергии связи в SnH является верхним пределом и, возможно, несколько завышена. Пунктирная прямая на рис. 2 проведена по Н. И. Кобозеву. Как видно, приближенное совпадение у Н. И. Кобозева было обусловлено только совершенно произвольным выбором опытных значений; в действительности никакого простого соотношения между значениями a и энергиями связи в летучих гидридах не существует. В частности, энергия связи в летучих гидридах тех металлов, которые Н. И. Кобозев относит к группе металлов с высоким перенапряжением, может иметь как минимальное, так и максимальное значение (для Hg 8,5 ккал, а для Sn около 74 ккал). С другой стороны, для металлов Sn и Au с близкими значениями энергии связи в летучих гидридах величина a отличается на вольт. Использование значения энергии связи в HgH для построения потенциальной кривой атома Н на металлической ртути в статье О. М. Полторака является поэтому незаконным, и вывод о несовместимости этой кривой со значением $\alpha = 0,5$ бездоказательным**.

При определении величины α наряду с наклоном потенциальных кривых в точке их пересечения необходимо учитывать изменение потенциала поля в зависимости от положения активированного комплекса по отношению к поверхности электрода. Это обстоятельство, на которое указывает О. М. Полторака как на что-то новое, было давно известно. Так, уже Эрдей-Груц и Вик [26] и М. Фольмер [4] именно это изменение потенциала поля рассматривали как причину того, что α оказывается равным 0,5. На неправильность допущения о параллельном перенесении потенциальной кривой иона водорода при изменении поляризации указывается и в [12] (примечание на стр. 168). Однако количественный расчет у О. М. Полторака ошибочен. О. М. Полторака считает, что кулоновская энергия H^+ при приближении к отрица-

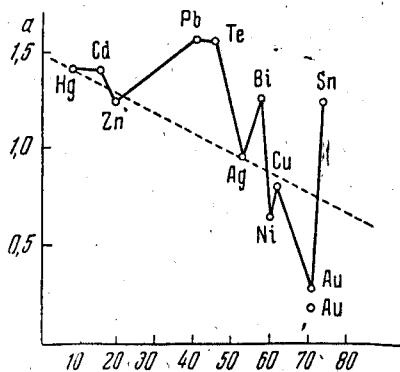


Рис. 2. Величина a и энергия связи в газообразных гидридах

* Величина a для спектрально чистого Bi в 1,15 мол. H_2SO_4 была определена А. К. Лоренцом. Полученное им значение близко к приведенному в цитированной работе.

** В более ранней статье О. М. Полторака [25] последний возражает против ориентировочного значения величины энергии адсорбции атомов Н на ртути 27 ккал, предложенного Фрумкиным, В. С. Багоцким и З. А. Иофа. О. М. Полторака считает, что при таком значении Φ_{Me-H} , при $\eta = 1,3$, было бы достигнуто 99% покрытие поверхности ртути атомами водорода, что противоречит опыту. Расчет, приведенный О. М. Полтораком, основан, однако, на предположении существования равновесия между ионами H_3O^+ в растворе и адсорбированным водородом, т. е. проведен в рамках теории Н. И. Кобозева, и с точки зрения теории замедленного разряда не может быть использован для определения концентрации адсорбированного водорода, реально устанавливающейся при стационарном протекании электролиза на ртутном катоде.

тельному заряду изменяется обратно пропорционально расстоянию. В действительности ион водорода находится не в поле точечного заряда, а в поле плоского двойного слоя, в котором потенциал в первом приближении распределен линейно. Поэтому кулоновский член энергии выражается в зависимости от расстояния между центром тяжести заряда иона водорода и поверхностью электрода r не через $\phi F \frac{r_0 - r}{r}$, где r_0 равновесное значение r , как это полагает О. М. Полторак,

а через $\phi F \frac{r_0 - r}{r_0}$. При $r = 1/2 r_0$ («середина двойного слоя») отсюда получается для величины этого члена $1/2 \phi F$, что соответствует $\alpha = 0,5$ (если не учитывать других эффектов), а не ϕF и $\alpha = 1$, как это находит О. М. Полторак.

Состояние теории элементарного акта процесса разряда таково, что она не в состоянии с уверенностью вычислить величину α . Такое положение дел является недостатком теории, однако оно неудивительно, учитывая общую неудовлетворительность существующих методов теоретического расчета энергий активации [27], в особенности для реакций в растворах. Эти методы, в лучшем случае, позволяют делать только качественные выводы.

В настоящее время теория замедленного разряда принуждена пользоваться опытной величиной α . Имеющиеся теоретические расчеты этой величины ценны, однако, тем, что помогают понять ее физический смысл. Мы предполагаем вернуться в другом месте к разбору современного состояния вопроса о теоретическом расчете величины α , который в течение последних лет несколько раз рассматривался в электрохимической литературе.

О ВЗАИМООТНОШЕНИИ МЕЖДУ РАБОТАМИ ТЕМКИНА И АГАРА

В заключение нельзя не отметить неправильное освещение в статье О. М. Полторака взаимоотношения работ Агара [28] и Темкина [7].

Агар и Темкин почти одновременно и независимо друг от друга вывели сходные уравнения, показывающие соотношение между различными образом дефинированными величинами энергии активации разряда. При формальном сходстве, между этими уравнениями имеется, однако, значительное различие по существу. Агар рассматривает соотношение между величинами E_I и E_{II} , для определения которых служат уравнения

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T} \right)_n = \frac{E_I}{RT^2} \quad (38)$$

и

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T} \right)_V = \frac{E_{II}}{RT^2} \quad (39)$$

Здесь V , как указывает Агар, — потенциал работающего электрода при различных температурах, измеренный против стандартного электрода, сохраняемого при постоянной температуре. Темкин рассматривает соотношение между величинами A и W , определяемыми уравнениями

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T} \right)_n = \frac{A}{RT^2} \quad (40)$$

и

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T} \right)_\phi = \frac{W}{RT^2} \quad (41)$$

Здесь ϕ — скачок потенциала на границе электрод—раствор.

Таким образом величины, обозначенные Агаром через E_I и величина, обозначенная Темкиным через A , совпадают. Величины же E_{II} и W не совпадают, потому что требование постоянства V , содержащееся в уравнении (39), не равносильно требованию постоянства ϕ , содержащемуся в уравнении (41).

Сам Агар указывает, что требование постоянства V вводит в результаты, как он говорит, «некоторую неопределенность», вследствие «термоэлектрических потенциалов, возникающих в трубке, соединяющей ячейку при температуре T и стандартный электрод при T_0 ».

Как было разъяснено в [9] (см. приложение), «неопределенность», о которой говорит Агар, не может быть устранена каким-либо экспериментальным приемом или вычислительным путем. По порядку величины эта неопределенность отстает от разности между величинами E_I и E_{II} , потому что потенциалы, возникающие в растворах благодаря градиенту температуры, по порядку величины не отличаются от разности электродных потенциалов при той же разности температур, как видно из приведенных в [9] примеров.

Таким образом величина E_{II} не может служить для строгой характеристики электродного процесса.

В противоположность этому, величина W не содержит никакой неопределенности.

Ясно поэтому, что уравнение

$$A = W - \alpha FT \left(\frac{\partial \varphi_{\text{равн}}}{\partial T} \right), \quad (42)$$

полученное Темкиным, и уравнение

$$E_I - E_{II} = \alpha FT \frac{\partial V_0}{\partial T}, \quad (43)$$

полученное Агаром (V_0 — потенциал обратимого электрода при T против стандартного электрода при T_0), хотя и сходны, но не идентичны. О. М. Полторак приводит уравнение (42), т. е. уравнение, содержащее A и W (в обозначениях О. М. Полторака W_2 и W_1), а также $\varphi_{\text{равн}}$ и приписывает его Агару. Агару же О. М. Полторак приписывает заимствованное им из статьи Темкина утверждение, что из величин, входящих в уравнение (42), лишь A (в обозначениях О. М. Полторака W_2) доступна экспериментальному определению. В статье Агара такого утверждения нет и не могло быть, потому что Агар вообще рассматривал не величины A и W , а величины $E_I (= A)$ и E_{II} , которые в равной степени доступны измерению. Агар указывает, что опытные величины энергии активации разряда, приведенные в его и Боудена обзорной статье [29], суть величины E_{II} .

Таким образом О. М. Полторак приписывает Агару результаты, которые в его работе отсутствуют и имеются лишь в работе Темкина.

Уравнение (42) играет в работе Темкина роль промежуточного результата в ходе вывода. Основной результат этой работы — решение вопроса о взаимном расположении потенциальных кривых при теоретическом вычислении A — никем другим не был получен. Поэтому характеристика содержания работы Темкина, даваемая О. М. Полтораком, «графическая интерпретация уравнения Агара» лишена основания.

ВЫВОДЫ

Рассмотрены возражения против теории замедленного разряда ионов водорода, выдвинутые О. М. Полтораком, и разобраны энергетические соотношения при элементарном акте разряда. Показано, что:

1) Используемая О. М. Полтораком формула Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова для теплового эффекта разряда ионов водорода ошибочна, так как не учитывает существование Вольта-потенциалов металл — раствор.

2) В противоположность утверждениям О. М. Полторака, применение уравнения Бренстеда к разряду ионов гидроксония позволяет получить правильное соотношение между перенапряжением и энергией связи водорода с металлом.

3) Тепловой эффект электродного процесса определяется изменением электрохимического теплосодержания, а не химического теплосодержания, как принимает О. М. Полторак; поэтому критика О. М. Полтораком работы Темкина [7] ошибочна.

4) При рассмотрении теоретических расчетов постоянной α О. М. Полторак принимает неверное значение энергии связи водорода со ртутью и неправильно вычисляет кулоновское взаимодействие в процессе разряда; в связи с этим его заключения о величине α неосновательны.

5) В противоположность утверждению О. М. Полторака, формулы Агара и Темкина не идентичны.

Детальный разбор всех возражений О. М. Полторака против теории замедленного разряда показывает их полную несостоятельность.

Поступила
26. II. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. О. М. Полторак, Журн. физ. химии, 28, 1845, 1954.
2. T. Edey-Gruz, M. Volmer, Zs. f. phys. Chem., (A) 150, 203, 1930.
3. А. Н. Фрумкин, Zs. f. phys. Chem., (A) 160, 116, 1932.
4. М. Фольмер, Журн. физ. химии, 5, 319, 1934.
5. J. Horvut, M. Polanyi, Acta phys. chim. URSS, 2, 505, 1935.
6. О. А. Есин, В. Кожуров, Журн. физ. химии, 17, 4, 1943.
7. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 22, 1081, 1948.
8. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иоффе, Журн. физ. химии, 26, 1854, 1952.

9. М. И. Темкин, Труды совещания по электрохимии 1950 г. Изд-во АН СССР, М., 1953, стр. 181.
10. А. Н. Фрумкин, *Zs. f. phys. Chem.*, A164, 121, 1933.
11. А. Н. Фрумкин, Труды совещания по электрохимии 1950 г., Изд-во АН СССР, М., 1953, стр. 21; В. С. Багоцкий, ДАН, 58, 1387, 1947.
12. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во Московского университета, 1952.
13. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 24, 244, 1950.
14. А. Н. Фрумкин, *Disc. Faraday Soc.*, I, 57, 1947.
15. А. Н. Фрумкин, *Acta phys. chim. URSS*, 18, 23, 1943.
16. M. Evans, N. Hush, *Journ. chim. phys.*, 49, 159, 1952.
17. P. van Rysselberghe, *Zs. Elektrochem.*, 58, 530, 1954.
18. И. А. Казарновский, в сборнике «Свойства растворов электролитов. Пятая физико-химическая конференция», Л., 1930, стр. 187.
19. Б. В. Эршлер, Усп. химии, 21, 237, 1952; O. Klein, E. Lange, *Zs. Elektrochem.*, 43, 570, 1937.
20. А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, В. С. Багоцкий, Журн. физ. химии, 25, 1117, 1951.
21. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 124, 1952.
22. A. G. Gaydon, *Dissociation Energies and Spectra of Diatomic molecules*, 2-е изд., 1953.
23. M. Knobel, D. Caplan, M. Eiseman, *Trans. Amer. El. Soc.*, 43, 55, 1923.
24. M. Breiter, R. Clamroth, *Zs. Elektrochem.*, 58, 493, 1943.
25. О. М. Полтораки, Журн., физ. химии, 27, 599, 1953.
26. T. Erdey-Gruz, H. Wick, *Zs. f. phys. Chem.*, (A) 162, 53, 1932.
27. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1954, приложение 2.
28. J. N. Agar, *Disc. Faraday Soc.*, I. Electrode Processes, 1947, p. 81.
29. F. P. Bowden, J. N. Agar, *Ann. Rep. Chem. Soc.*, 35, 90, 1938.