

ЗАМЕЧАНИЯ О ЗАВИСИМОСТИ ВОДОРОДНОГО ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ОТ ПРИРОДЫ КАТОДА В СВЯЗИ С РАБОТОЙ РЮТШИ И ДЕЛАХЕЯ

М. И. Темкин и А. Н. Фрумкин

Вопросы, весьма близкие к рассмотренным нами в дискуссии с О. М. Полтораком [4], затрагиваются и в недавней статье Рютши и Делахей [2]. Исходя из представления о стадии разряда иона H_3O^+ , как определяющей скорость катодного выделения водорода, указанные авторы также приходят к выводу о том, что величина перенапряжения не зависит от энергии выхода электрона, а лишь от энергии связи водорода с металлом*.

Рютши и Делахей пользуются методом потенциальных кривых для теоретического вычисления энергии активации разряда H_3O^+ . Такого рода расчеты делались ранее рядом авторов [3,5-7].

В одном отношении выводы Рютши и Делахей отличаются от приведенных ранее в литературе. Они находят, что при увеличении энергии связи водорода с металлом (теплоты адсорбции атомного водорода) $D(\text{M}-\text{H})$ на величину $\Delta D(\text{M}-\text{H})$, перенапряжение η уменьшается не на $\Delta D(\text{M}-\text{H})/F$, как это было найдено Поляни и Хориути [3], а приблизительно на $\Delta D(\text{M}-\text{H})/\alpha F$, где α — постоянная в уравнении, выражающем зависимость перенапряжения от плотности тока i :

$$\eta = \eta^0 + \frac{RT}{\alpha F} \ln i \quad (1)$$

(η^0 — значение η при $i = 1$). Это отличие в результате связано, согласно Рютши и Делахей, с учетом того, что при измерении природы металла меняется наклон потенциальной кривой адсорбированного атома Н и расстояние d между положениями равновесия атома Н в составе иона H_3O^+ и в адсорбированном состоянии.

Способ построения потенциальных кривых, использованный Рютши и Делахей, вызывает, однако, ряд возражений.

1. Для определения расстояния d , проходимого атомом Н в акте разряда, в более ранних работах исходили из величины расстояния между центрами атомов металла и кислорода в ионе H_3O^+ , $r(\text{M}-\text{O})$, которое принимается не изменяющимся в акте разряда. Вначале атом Н находится на расстоянии $r(\text{O}-\text{H})$ от атома О, а после того как разряд произошел, атом Н находится на расстоянии $r(\text{M}-\text{H})$ от атома металла. Таким образом

$$d = r(\text{M}-\text{O}) - r(\text{M}-\text{H}) - r(\text{O}-\text{H}). \quad (2)$$

Различные авторы [3,5-7] по-разному оценивали расстояние $r(\text{M}-\text{O})$, но все они так или иначе использовали при этом значение толщины гельмгольцевского двойного слоя δ , вычисляемое при определенных допущениях из опытных данных по электрической емкости электрода. Рютши и Делахей указывают, что при определении потенциальных кривых они следуют весьма близко трактовке Парсонса и Бокриса [7]. Эти авторы принимают

$$r(\text{M}-\text{O}) = r_{\text{M}} + \delta, \quad (3)$$

где r_{M} — металлический радиус атома металла**.

* Рютши и Делахей не упоминают работы советских авторов, в которых этот вопрос уже подвергался подробному разбору; в списке литературы у них имеется лишь ссылка на статью Хориути и Поляни [3], однако без указания на имеющийся в этой статье вывод А. Н. Фрумкина. Рютши и Делахей связывают свой вывод с рассуждением, приведенным в книге Адама [4], разъясняющим, почему окислительно-восстановительный потенциал в таких системах, как раствор, содержащий ионы Fe^{++} и Fe^{+++} , не зависит от природы металла, служащего инертным электродом. Однако, поскольку рассмотрение Адама приводит к результату, следующему также и непосредственно из термодинамики, оно не вполне сопоставимо с выводами, относящимися к перенапряжению, то есть к кинетической характеристике процесса.

** Уравнение (3) следует из сопоставления изложения Парсонса и Бокриса с изложением Хориути и Поляни [3].

Иначе поступают Рютши и Делахей. Насколько можно судить по рисункам статьи [2], при построении потенциальных кривых они откладывают длины связей r (O — H) и r (M — H) от одной и той же точки в одном направлении, считая таким образом, что

$$d = r(M-H) - r(O-H). \quad (4)$$

Такое построение лишено физического смысла, так как предполагает, что в начальной точке совмещены центры атомов M и O.

Уравнения (2) и (3) дают

$$d = \delta - r(O-H) - r(M-H) + r_M. \quad (5)$$

δ и разность $r(M-H) - r_M$ мало изменяются при переходе от одного металла к другому. Таким образом уравнение (5) показывает, что d в первом приближении не зависит от природы металла. Зависимость d от природы металла, рассматриваемая Рютши и Делахей, имеет своим источником ошибочное построение, отвечающее уравнению (4).

2. Подобно предшествующим авторам, Рютши и Делахей для вычисления потенциальных кривых используют уравнение Морзе:

$$V = D[1 - e^{-a(r-r_e)}]^2 \quad (6)$$

(r — межуатомное расстояние, r_e — равновесное значение r , V — потенциальная энергия, отсчитанная от минимума кривой, D — энергия диссоциации связи). Постоянная a выражается следующим образом через константу упругой силы k :

$$a = \sqrt{\frac{k}{2D}}. \quad (7)$$

Это дает возможность вычислить a из частоты колебаний ν , поскольку

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m^*}}, \quad (8)$$

где m^* — приведенная масса.

Для определения a для связей металл — атом водорода Рютши и Делахей считают величины частот колебаний, а следовательно, и константы упругой силы равными соответствующим значениям для газообразных двухатомных гидридов металлов, хотя теплоты адсорбции атомного водорода, принимаемые ими, существенно отличаются от величины D для связей в гидридах (например, для ртути 52,9 и 8,5 ккал). Очевидно, однако, что чем прочнее связь, тем больше должна быть константа упругой силы k . В первом приближении для связей двух данных атомов в различных молекулах величины k и D пропорциональны [8].

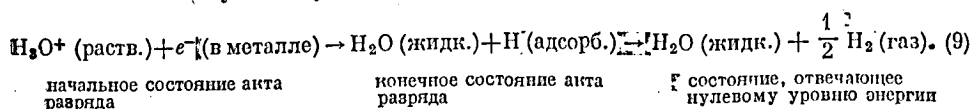
Согласно уравнению (7) это означает, что для данной пары атомов a остается приблизительно постоянной при изменении D .

Парсонс и Бокрис [7] принимают для связи металл — атом водорода то же значение a , какое найдено для соответствующей двухатомной молекулы (а не то же значение ν), что представляется на основе приведенных соображений более правильным, чем способ расчета, используемый Рютши и Делахеем.

Поскольку величина a определяет наклон кривой потенциальной энергии, а способ вычисления a , применяемый Рютши и Делахеем, не может быть принят, аргументация этих авторов в части, использующей изменение наклона кривых при переходе от одного металла к другому, также представляется неубедительной.

3. За нулевой уровень энергии при построении потенциальных кривых Рютши и Делахей принимают энергию состояния $\frac{1}{2} \text{H}_2$ (газ) + H_2O (жидк.) («уровень H_2 » по терминологии Хориути и Поляни [3]).

Это соответствует следующей схеме процесса катодного выделения водорода:



Энергия конечного состояния у Рютши и Делахей равна $\frac{1}{2} D(\text{H} - \text{H}) - D(\text{M} - \text{H}) + R$, где $D(\text{H} - \text{H})$ — энергия диссоциации H_2 и R — энергия отталкивания H_2O от H (адсорб.). Таким образом минимум кривой конечного состояния лежит ниже нулевого уровня на величину теплоты адсорбции $\frac{1}{2}$ моля H_2 в присутствии воды, λ (или выше на соответственную величину, если λ отрицательна).

Сложнее вопрос об энергетическом уровне начального состояния, поскольку этот уровень зависит от потенциала электрода, так что, в сущности, любому произвольному

выбору ординаты минимума кривой начального состояния отвечает некоторый потенциал электрода. Нужно, кроме того, учесть, что существует определенное соотношение между энергетическим уровнем начального состояния и энергией активации процесса разряда. Поэтому, чтобы сформулировать правило для выбора энергетического уровня начального состояния, необходимо предварительно условиться о смысле величины «энергия активации», которую мы стремимся получить из построения энергетического профиля.

Целесообразно определить энергию активации разряда в терминах доступных измерений величин. Поэтому определим энергию активации разряда A при помощи уравнения:

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{\eta} = \frac{A}{RT^2}, \quad (10)$$

что даст величины, проще всего сопоставимые с опытными данными. A является функцией перенапряжения. Если пренебречь скачком потенциала в диффузной части двойного слоя, то

$$A = A_0 - \alpha F\eta. \quad (11)$$

Здесь A_0 — значение A при равновесном потенциале водородного электрода.

Как было показано [9], чтобы точка пересечения потенциальных кривых давала величину A для данного значения η , минимум потенциальной кривой начального состояния должен лежать выше уровня энергии состояния $\frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (жидк.) на величину $F\eta$.

Если, как это делают Рютши и Делахей, решать задачу сравнения перенапряжения на различных металлах, такое сравнение, очевидно, должно производиться при одинаковой плотности тока. Вследствие приближенной независимости предэкспоненциального множителя B в уравнении:

$$i = Be^{-A/RT}, \quad (12)$$

от природы металла, одинаковым значениям i будут отвечать практически одинаковые величины A на различных металлах. Согласно опытному данным для выделения водорода на ртути [10], $B = 10^4 \text{ A/cm}^2$, что близко к теоретической величине [11]. Пусть, например, мы выберем плотность тока $i = 10^{-3} \text{ A/cm}^2$. При 25° ей будет соответствовать $A = 9,5 \text{ ккал}$. Таким образом потенциальные кривые начального состояния различных металлов должны быть расположены так, чтобы энергия активации равнялась $9,5 \text{ ккал}$, тогда ординаты минимумов этих кривых, деленные на F , дадут значения перенапряжения при $i = 10^{-3} \text{ A/cm}^2$.

Во всяком случае, построение энергетического профиля должно осуществляться для какого-либо значения η , лежащего в интервале, охватываемом изменениями; уравнение (11) не следует использовать для экстраполяции в широких пределах, так как постоянство α в рамках рассматриваемого подхода возможно лишь в ограниченной области значений η .

Рютши и Делахей находят при помощи потенциальных кривых значения некоторой величины ΔH^* , именуемой энергией активации, которой, однако, не дано четкого определения.

Применяя к построению Рютши и Делахей изложенные выше соображения, мы убеждаемся, что их графики фактически отвечают потенциалам электродов, лежащим в области анодной, а не катодной поляризации, так как минимумы кривых начального состояния лежат ниже уровня $\frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Графики, таким образом, относятся к области потенциалов, значительно удаленной от той, в которой производится измерение перенапряжения. Это затрудняет их использование для суждения о величине напряжения на различных металлах.

Можно было бы сделать замечания и по поводу некоторых других составных частей расчета энергетического профиля процесса разряда. Мы, однако, здесь не хотим выдвигать какие-либо новые соображения и ограничиваемся обсуждением в рамках положений, уже содержащихся в литературе, хотя, к сожалению, не полностью учтенных в рассматриваемой работе.

Чтобы сопоставить результаты расчета с опытом, Рютши и Делахей используют, следуя Или [12] для вычисления теплоты адсорбции атомного водорода уравнение Полинга:

$$D(\text{M} - \text{H}) = \frac{1}{2} [D(\text{M} - \text{M}) + D(\text{H} - \text{H})] + 23,06 (x_{\text{M}} - x_{\text{H}})^2, \quad (13)$$

вычисляя энергию связи $M-M$ из теплоты испарения и пренебрегая, в отличие от Или, членом, содержащим разность электроотрицательностей x_M и x_H^* .

По Рютши и Делахей, между значениями постоянной η° в уравнении (1) и вычисленными значениями $D(M-H)$ наблюдается, в согласии с их теоретическими выводами, линейная зависимость с угловым коэффициентом, равным $-1/\alpha F$ ($\alpha = 0,45$).

Необходимо отметить, однако, что при этом Рютши и Делахей пользуются неверными (заниженными) значениями постоянной η° для Pb и Tl** и не учитывают влияния заполнения поверхности на величину энергии адсорбции H в случае Ni, Fe и других металлов, сильно адсорбирующих водород. Это в значительной мере обесценивает полученный ими результат.

Уравнение (13) всегда дает положительные значения теплоты адсорбции молекулярного H_2 , представляющиеся неправдоподобными для таких металлов, как Hg, Pb.

Наряду с изложенным, следует указать, что обычно принимаемое соотношение $\Delta\eta = -\Delta D(M-H)/F$ не может считаться обоснованным экспериментально. Его теоретическое обоснование также не строго. Возможно, что действительно, как это полагают Рютши и Делахей, $|\Delta\eta| > |\Delta D(M-H)/F|$, однако этот вопрос требует еще дальнейшего изучения.

Поступила
24. II. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Темкин, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 29, 1513, 1955.
2. P. Rüetschi, P. Delahay, Journ. Chem. Phys. 23, 195, 1955.
3. J. Horiuti, M. Polanyi, Acta phys. chim. URSS, 2, 505, 1935.
4. Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, Гостехиздат, М.—Л., 1947, стр. 415.
5. J. A. V. Butler, Proc. Roy. Soc., A 157, 423, 1936.
6. О. Есин, В. Кожеуров, Журн. физ. химии, 17, 4, 1943.
7. R. Parsons, J. O'M. Bockris. Trans. Farad. Soc., 47, 914, 1951.
8. В. Н. Кондратьев, Структура атомов и молекул, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1946, стр. 306.
9. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 22, 1081, 1948.
10. B. Post, C. F. Hiskuey, Journ. Amer. Chem. Soc., 72, 4203, 1950.
11. М. И. Темкин, Труды Совещания по электрохимии 1950 г., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 181.
12. D. D. Elleu, Journ. Phys. Colloid. Chem., 55, 1016, 1951.
13. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Журн. физ. химии, 26, 1854, 1952.
14. Я. М. Колотыркин, Н. Я. Бунэ, Журн. физ. химии, 21, 581, 1947; Я. М. Колотыркин, Л. А. Медведева, Журн. физ. химии, 25, 1355, 1951.

* Возможность использования уравнения (13) для проверки выводов теории перенапряжения уже обсуждалась ранее [13].

** Они принимают, что при $i = 10^{-3}$ А/см² на Pb $\eta = 0,85$ В и на Tl $\eta = 0,83$ В (среднее значение). Современные измерения [14] дают для $i = 10^{-3}$ А/см² следующие величины (в H₂SO₄): на Pb $\eta = 1,20$ В, на Tl $\eta = 1,13$ В.