ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 № 1

ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДАХ

В. И. Кравцов

Закономерности электродных процессов, протекающих на твердых металлических электродах при осаждении и растворении металлов, до сих пор мало изучены. Одной из причин отсутствия надежных экспериментальных данных в рассматриваемой области являются методические затруднения, связанные с изменением величины поверхности и степени активности металлических электродов в ходе съемки поляризационных кривых [1—7].

В работах В. А. Ройтера, В. А. Юза, Е. С. Полуян и Л. Д. Копыл [8—10] впервые была показана целесообразность применения осциллографического метода* при исследовании механизма поляризации металлических электродов. При анализе осциллограмм включения и выключения постоянного тока указанные авторы использовали уравнения, выведенные на основании теории замедленного разряда при предположении, что константы $b' = RT/\alpha zF$ и $b'_1 = RT/\beta zF$ катодного и анодного процессов равны, т. е. что $\alpha = \beta = 0{,}5$. Однако в общем случае такое простое соотношение не наблюдается, что особенно ясно было показано в работах Геришера [12—14].

Легко показать, что в непосредственной близости от равновесного потенциала металлического электрода характер зависимости потенциала электрода от времени при включении (выключении) постоянного тока не зависит от соотношения коэффициентов α и β. Действительно, пусть металлический электрод находится в равновесии с одноименными ионами валентности z, находящимися в растворе**. Включенный на металл внешний поляризующий ток i в период установления на электроде стационарного режима, отвечающего плотности тока i, будет расходоваться как на заряжение емкости двойного электрического слоя C, так и на электродные процессы. При отсутствии заметного влияния диффузии и лимитирующем влиянии стадии разряда можно написать следующее дифференциальное уравнение [8]:

$$[i - i_0(e^{-\Delta\varphi/b'} - e^{\Delta\varphi/b'_1})]\,dt = -Cd\Delta\varphi, \qquad (1)$$

где i_0 — ток обмена при равновесном потенциале φ_0; $\Delta\varphi$ — величина отклонения потенциала электрода в момент времени t от исходного значения φ_0: $\Delta\varphi = \varphi - \varphi_0$; остальные величины имеют общепринятое значение. Знак минус в правой части уравнения (1) стоит в соответствии с выбором катодного тока положительным, а анодного — отрицательным. В случае включения небольших плотностей тока уравнение (1) можно записать следующим образом:

$$\left(i + i_0\frac{zF}{RT}\Delta\varphi\right)dt = -Cd\Delta\varphi. \qquad (2)$$

---

* Здесь речь идет о «гальваностатическом» варианте осциллографического метода [11].

** В элементарных актах разряда ионизации одновременно участвует z электронов.

Граничными условиями уравнения (2) будут

$$t = 0,\ \Delta\varphi = 0 \text{ и } \left(\frac{d\Delta\varphi}{dt}\right)_{t=0} = -\frac{i}{C}; \tag{3}$$

$$t = \infty,\ \Delta\varphi = \Delta\varphi_\infty \text{ и } i = -i_0 \frac{zF}{RT}\Delta\varphi_\infty, \tag{4}$$

где $\Delta\varphi_\infty$ — окончательный сдвиг потенциала электрода от исходного равновесного значения φ_0. Интегрирование уравнения (2) в пределах от 0 до t и от 0 до $\Delta\varphi$ с учетом (4) и при предположении, что i_0 и C не изменяются в рассматриваемом интервале $\Delta\varphi$, дает

$$\lg\left(1 - \frac{\Delta\varphi}{\Delta\varphi_\infty}\right) = kt, \tag{5}$$

где

$$k = -\frac{i_0 zF}{2{,}3RTC} = \frac{i}{2{,}3\Delta\varphi_\infty C}. \tag{6}$$

В случае выключения поляризаций $i = 0$, в соответствии с чем интегрирование уравнения (2) приводит к выражению:

$$\lg\frac{\Delta\varphi}{\Delta\varphi_\infty} = kt. \tag{7}$$

Уравнения (5) и (7) описывают изменение потенциала металлического электрода, обратимого относительно концентрации собственных ионов в растворе, при включении и выключении небольших поляризаций с $|\Delta\varphi_\infty| \lesssim 5$ mV. Из уравнений (5) и (7) следует, что при лимитирующем влиянии стадии разряда осциллограммы включения и выключения небольших поляризаций в координатах $\lg(1 - \Delta\varphi/\Delta\varphi_\infty) - t$ и $\lg(\Delta\varphi/\Delta\varphi_\infty) - t$ должны подчиняться прямолинейной зависимости с угловым коэффициентом k, не зависящим от плотности тока i. Из величины коэффициента k при известном значении C может быть определен ток обмена i_0. Отметим, что уравнения (5) и (7) по форме аналогичны уравнениям, полученным для случая поляризации металлов, растворяющихся в кислотах [15, 16].

В. А. Юза и Л. Д. Копыл [10] установили, что на медном электроде осциллограммы включения и выключения подчиняются теоретическим уравнениям, выведенным на основании теории замедленного разряда при предположении, что $\alpha = \beta = 0{,}5$. Следует отметить, что указанные авторы на основании полученных ими осциллограмм со значениями $|\Delta\varphi_\infty| \approx 20$—$50$ mV не могли судить о степени их соответствия теории замедленного разряда в том случае, если $\alpha \neq \beta$. Причиной этому являются затруднения, связанные с интегрированием уравнения (1) в его общей форме при различных значениях констант α и β.

К выводу о наличии линейной зависимости между потенциалом медного электрода и логарифмом плотности поляризующего тока в последнее время на основании анализа $i - \varphi$-кривых пришли Одюбер [17], Маттссон и Линдштрем [18] и для значительных катодных поляризаций Срока и Фишер [19]. Указанные авторы получили для катодного процесса [18, 19] коэффициент α в пределах 0,12—0,25, а для анодного [17] — $\beta = 0{,}70$, что достаточно хорошо согласуется с полученным ранее для анодного процесса О. А. Есиным и Л. И. Антроповым [20] значением $\beta = 0{,}77$.

Существенное отличие значений констант α и β, использованных в работе В. А. Юза и Л. Д. Копыл [10] от значений, полученных перечисленной выше группой авторов, и было одной из причин, побудивших предпринять проверку подчинения осциллограмм, снятых на медном электроде в непосредственной близости равновесного потенциала, теоретическим уравнениям (5) и (7).

Экспериментальная часть

В настоящей работе было исследовано поведение медного электрода в растворе 1 N $CuSO_4$ + 1 N H_2SO_4. Сульфат меди дважды перекристаллизовывался, серная кислота двукратно перегонялась, растворы готовились на бидистилляте. Медные электроды готовились электроосаждением меди из приведенного выше раствора как на платиновую проволоку ($d = 1$ *мм*), так и на компактную электролитическую медь, содержавшую 0,005% примесей. Существенного различия в поведении медных электродов при этом не наблюдалось. Стеклянный прибор, с которым мы работали, отличался от использованного в работе В. А. Юза и Л. Д. Копыл [10] тем, что поляризующий электрод отделялся от исследуемого при помощи стеклянного шлифа.

Все опыты были проведены в атмосфере водорода * при 25° С. Использованная нами электроизмерительная схема аналогична описанной ранее [21]. Съемка осциллограмм производилась в непосредственной близости равновесного потенциала медного электрода, имевшего значение 310 mV (относительно нормального водородного электрода)

На рис. 1 приведена фотография осциллограммы, снятой при включении и выключении небольшой анодной поляризации. Как видно из фотографии и как это подробнее будет рассмотрено далее, через короткий промежуток времени после включения тока ($\sim 1 \cdot 10^{-2}$ сек.) на электроде устанавливается начальный, быстро устанавливающийся сдвиг

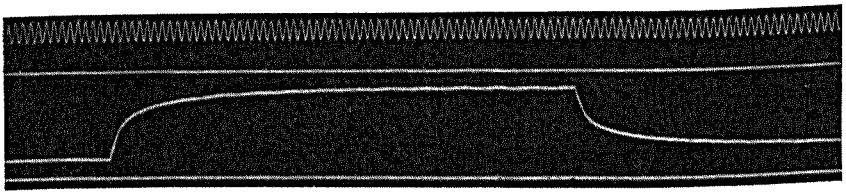


Рис. 1. Осциллограмма включения и выключения анодной плотности тока $i = 1 \cdot 10^{-3}$ А/*см*^{2}, $\Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2 = 6{,}9$ mV; вверху — «отметчик времени» 500 *гц* ($C = 540$ μF/*см*^{2})

потенциала $\Delta\varphi_1$, а затем начинается сравнительно медленное нарастание потенциала, приводящее к установлению на электроде дополнительного сдвига потенциала $\Delta\varphi_2$. Спад потенциала электрода после выключения тока также протекает в две стадии. Следует отметить, что четкого расчленения общего сдвига потенциала на два слагаемых, аналогичного наблюдавшемуся на кадмиевом электроде [7], мы не наблюдали.

Пересчет полученных осциллограмм включения анодных поляризаций в координаты $\lg\left(1 - \frac{\Delta\varphi}{\Delta\varphi_\infty}\right) - t$, проводившийся при предположении — $\Delta\varphi_\infty = \Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2$, показал, что экспериментальная зависимость $\Delta\varphi - t$ существенно отличается от теоретической, следующей из уравнения (5). Так, из рис. 2 и 3 видно, что экспериментальная кривая включения анодной поляризации *abcd* (рис. 2) после указанного пересчета (рис. 3) существенно отклоняется от теоретической прямолинейной зависимости. Если бы в рассматриваемом случае суммарный сдвиг потенциала электрода $\Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2 = 3{,}4$ mV устанавливался в соответствии с уравнением (5), то вместо кривой *abcd* мы должны были бы получить кривую *ab'd* (рис. 2). Последняя была рассчитана по уравнению (5) для значений $i = 5{,}0 \cdot 10^{-4}$ *А/см*^{2},

* Для того чтобы проверить, насколько водород может повлиять на обратимость потенциала медного электрода, в атмосфере водорода были проведены измерения потенциала меди в растворе 1N H_2SO_4, содержавшем $CuSO_4$ в пределах концентрации от 10^{-4} до 10^{-1} N. Полученные данные отвечали линейной зависимости между φ и $\lg C_{CuSO_4}$ с угловым коэффициентом 29,5 mV, что говорит о строгой обратимости потенциала медного электрода. Эти измерения были проведены Г. Т. Андреевой.

$\Delta\varphi_\infty = 3{,}4$ mV и $C = 240$ μF/см², которые отвечают * экспериментальной осциллограмме *abcd*. Из рис. 2 видно, что, согласно теоретическому расчету, значения $\Delta\varphi \approx \Delta\varphi_\infty$ должны устанавливаться на электроде через $\sim 1{,}0 \cdot 10^{-2}$ сек. после включения тока, однако на экспериментальной кривой этому моменту отвечают значения $\Delta\varphi$, составляющие ~70% от общего сдвига потенциала. В других опытах в случае анодных поляризаций соответствующие величины в зависимости от плотности тока и характера предварительной обработки электрода колебались в пределах 50—80%.

Осциллограммы включения и выключения небольших катодных поляризаций качественно имели тот же характер, что и анодные осциллограм-

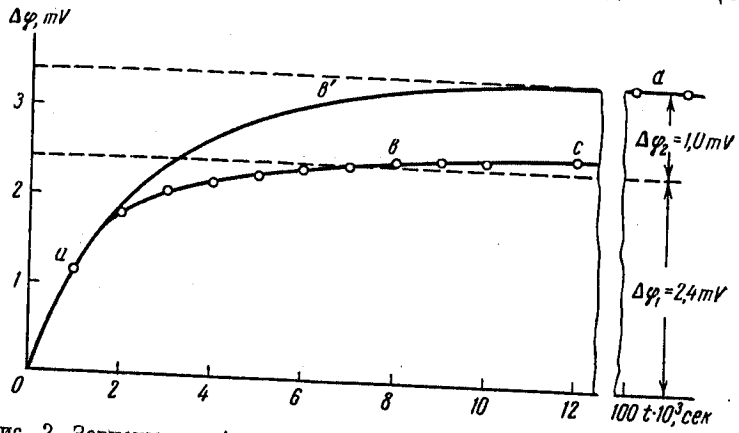


Рис. 2. Зависимость $\Delta\varphi - t$ при включении анодной поляризации, $i = 5 \cdot 10^{-4}$ А/см²; $C = 390$ μF/см²; $\Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2 = 3{,}4$ mV; *abcd* — экспериментальная кривая: *ab'd* — теоретическая кривая ($\Delta\varphi_\infty' = 3{,}4$ mV)

мы. Однако в случае катодных осциллограмм участки, отвечающие установлению сдвига потенциала $\Delta\varphi_2$, были, как правило, более резко выражены, причем рост потенциала после включения катодного тока зачастую продолжался на всем снятом участке осциллограмм [10]. Анодные осциллограммы включения и выключения в наших опытах, как и в опытах В. А. Юза и Л. Д. Копыл [10], были более симметричны, чем катодные. В настоящей работе мы ограничимся в основном рассмотрением анодных осциллограмм.

Обсуждение результатов

Для объяснения наблюдавшейся зависимости потенциала электрода от времени было высказано предположение, что «быстрый» сдвиг потенциала электрода $\Delta\varphi_1$, отвечающий начальному участку кривых $\Delta\varphi - t$, обусловливается замедленностью стадии разряда. Чтобы проверить справедливость высказанного предположения, на основе уравнения (5) были подвергнуты анализу начальные участки кривых включения, причем в этом случае принималось, что $\Delta\varphi_\infty = \Delta\varphi_1$. Ввиду того что на кривых $\Delta\varphi - t$ нет четкого разграничения между обсуждавшимися участками осциллограмм возникает неопределенность при выборе значения $\Delta\varphi_\infty = \Delta\varphi_1$. В. А. Юза и Л. Д. Копыл [10] указывают на аналогичные затрудне-

* Значения емкости двойного слоя C на медном электроде определялись из начальных углов наклона осциллограмм включения и выключения, снятых при разных i вблизи равновесного потенциала электрода [8—10]. Средняя погрешность определения емкости не превышала при этом 10%. Соответствующие средние значения емкости приведены в таблице.

ния, возникавшие при анализе катодных осциллограмм включения на медном электроде. Анализ осциллограмм велся нами таким образом, что на каждой кривой $\Delta\varphi - t$ отыскивалось максимальное значение $\Delta\varphi_1 = \Delta\varphi_\infty$, которое приводило к линейной зависимости между $\lg\left(1-\frac{\Delta\varphi}{\Delta\varphi_\infty}\right)$ и t. Последнее могло реализоваться, очевидно, в том случае, если начальные участки кривых включения подчиняются уравнению (5).

Из рис. 3 видно, что начальный участок *в* осциллограммы *авсd* (рис. 2) при значении $\Delta\varphi_\infty = 2{,}4$ mV хорошо подчиняется уравнению (5). На том

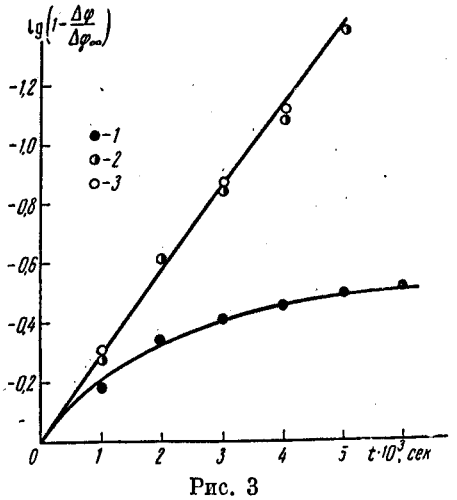


Рис. 3

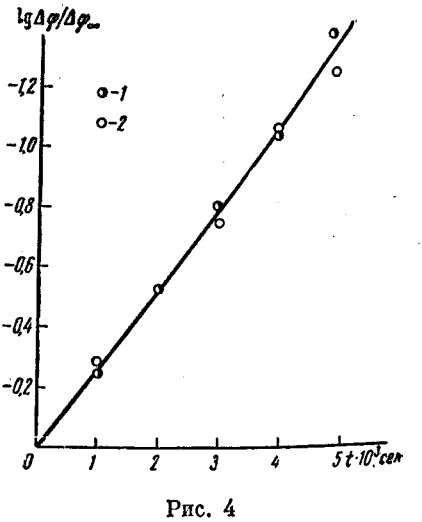


Рис. 4

Рис. 3. Осциллограммы включения анодных поляризаций: *1* — $i = 5{,}0\cdot10^{-4}$ А/см², $\Delta\varphi_\infty = \Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2 = 3{,}4$ mV; *2* — $i = 5{,}0\cdot10^{-4}$ А/см², $\Delta\varphi_\infty = \Delta\varphi_1 = 2{,}4$ mV; *3* — $i = 3{,}33\cdot10^{-4}$ А/см², $\Delta\varphi_\infty = \Delta\varphi_1 = 1{,}8$ mV

Рис. 4. Осциллограммы выключения анодных поляризаций: *1* — $i = 5{,}0\cdot10^{-4}$ А/см², $\Delta\varphi_\infty = \Delta\varphi_1 = 2{,}2$ mV; *2* — $i = 3{,}33\cdot10^{-4}$ А/см², $\Delta\varphi_\infty = \Delta\varphi_1 = 1{,}8$ mV

же рисунке приведен начальный участок осциллограммы включения плотности тока $i = 3{,}33\cdot10^{-4}$ А/см², снятой одновременно с только что рассмотренной осциллограммой. Из рис. 3 видно, что, в соответствии с уравнением (5), начальные участки осциллограмм, снятых на одном и том же электроде, в координатах $\lg\left(1-\frac{\Delta\varphi}{\Delta\varphi_\infty}\right) - t$ имеют один и тот же угол наклона, не зависящий от плотности включенного тока i. Этот факт, наблюдавшийся и на других электродах, является существенным доводом в пользу высказанного предположения о том, что начальный сдвиг потенциала медного электрода $\Delta\varphi_1$ определяется замедленностью стадии разряда.

Аналогичные расчеты начальных участков осциллограмм выключения анодных поляризаций показали, что они также удовлетворительно подчиняются уравнению (7), если для них в качестве значений $\Delta\varphi_\infty$ брать величины, близкие к значениям $\Delta\varphi_1$, использовавшимся в случае расчетов соответствующих осциллограмм включения. Так, на рис. 4 в качестве примера приведены осциллограммы выключения рассматривавшихся выше плотностей тока $i = 3{,}33\cdot10^{-4}$ А/см² ($\Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2 = 2{,}4$ mV) и $i = 5{,}0\cdot10^{-4}$ А/см² ($\Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2 = 3{,}4$ mV). Из рис. 4 видно, что если при расчетах для первой плотности тока принять $\Delta\varphi_\infty = 1{,}7$ mV, а для второй — $\Delta\varphi_\infty = 2{,}2$ mV, то осциллограммы выключения хорошо подчиняются уравнению (7). Тангенс угла наклона прямой, приведенной на рис. 4, равен 260, что незначительно отличается от тангенса угла наклона прямой на рис. 3,

равного 280. Удовлетворительное совпадение констант k, отвечающих осциллограммам включения и выключения, наблюдалось и на других медных электродах. Этот факт находится в соответствии с уравнениями (5) и (7) и также говорит в пользу предположения о том, что начальные сдвиги потенциала медного электрода при включениях и выключениях тока определяются замедленностью стадии разряда. Аналогичные результаты были получены при расчетах катодных осциллограмм.

$i \cdot 10^3$, А/см²	$\Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2$, mV	$\Delta\varphi_1$, mV	C, μF/см²	$i_0 \cdot 10^3$, А/см²	$i_0^* \cdot 10^3$, А/см²	Примечание
0,208	3,7	2,1	260	1,7	0,98	Электрод после катодной поляризации ($i = 5 \cdot 10^{-4}$ А/см²) не поляризовался в течение 1 часа
0,416	5,4	4,1	260	1,7	0,98	
0,625	7,2	5,8	260	1,5	0,86	
0,500	—6,4	—3,5	340	2,1	0,93	
0,167	4,4	2,3	240	1,0	0,62	Электрод после катодной поляризации ($i = 8{,}3 \cdot 10^{-3}$ А/см²) не поляризовался в течение 2 часов
0,333	7,6	4,5	240	1,0	0,69	
0,500	9,6	6,8	240	0,94	0,59	
0,333	2,4	1,8	390	3,3	1,3	Электрод после 20 мин. катодной поляризации ($i = 8{,}3 \cdot 10^{-3}$ А см²)
0,500	3,4	2,4	390	3,3	1,3	
0,460	3,2	2,1	490	3,4	1,0	Электрод после 5 мин. катодной поляризации ($i = 8.3 \cdot 10^{-3}$ А/см²)

В таблице приведены величины токов обмена на медном электроде i_0, рассчитанные из осциллограмм включения по уравнению:

$$i_0 = 2{,}3 \frac{RT}{zF} C \,|k|. \qquad (8)$$

Значения емкости C и токов обмена i_0 отвечают 1 см² видимой поверхности электрода. В таблице приведены также плотности тока i, при включении которых снимались осциллограммы, и отвечающие им суммарные $(\Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2)$ и начальные сдвиги потенциала электрода $(\Delta\varphi_1)$, использовавшиеся при расчетах осциллограмм включения. Значения сдвига потенциала для катодных поляризаций даны со знаком минус. В примечании говорится о характере предварительной обработки электрода перед съемкой осциллограмм.

Приведенные значения токов обмена i_0 согласуются со значениями, полученными для 1 см² видимой поверхности в аналогичном растворе Маттссоном и Линдштремом [18] из катодных кривых $\varphi - \lg i$, и существенно отличаются от значений токов обмена в растворе $2N$ $CuSO_4$ + $+0{,}1N$ H_2SO_4, рассчитанных из осциллограмм для 1 см² истинной поверхности В. А. Юза и Л. Д. Копыл [10] ($i_0 \sim 10^{-5}$ А/см²). Однако здесь следует отметить, что последние авторы принимали, что 1 см² истинной поверхности медного электрода в растворе $2N$ $CuSO_4$ отвечает 10 μF емкости двойного слоя. Последнее в первом приближении может быть принято для отрицательно заряженной металлической поверхности. Однако у меди в растворе $2N$ $CuSO_4$ равновесный потенциал лежит более чем на 300 mV положительней ее точки нулевого заряда [22]. В соответствии с этим можно думать, что 1 см² истинной поверхности медного электрода при положительных зарядах поверхности будут отвечать большие значения емкости, аналогично тому, как это наблюдается на ряде металлов [23, 24]. Согласно нашим данным, 1 см² истинной поверхности медного электрода

в растворе 1 N $CuSO_4$ + 1N H_2SO_4 при равновесном потенциале $\varphi_0 = 310$ mV отвечает емкость* ~150 μF. В таблице приведены токи обмена i_0^*, отнесенные к 1 $см^2$ истинной поверхности электрода. Из нее видно, что величина тока обмена i_0^* для свежеосажденной поверхности меди равна $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ $А/см^2$, причем на электродах, находящихся в растворе без поляризации, значение i_0^* уменьшается со временем, что, по-видимому, связано с уменьшением числа активных участков на поверхности электрода [5] в ходе его «старения».

Если принять, что разряд ионов меди на поверхности твердого электрода при исследованных нами небольших плотностях тока идет только на активных участках поверхности [1, 3, 5, 25, 26], то «медленные» сдвиги потенциала медного электрода ($\Delta\varphi_2$), наблюдаемые на осциллограммах, могут быть объяснены концентрационной поляризацией у этих активных участков. В случае, когда наряду с замедленностью стадии разряда существенную роль играет концентрационная поляризация, имеем [12]:

$$\left(\frac{d\Delta\varphi}{di}\right)_{\varphi=\varphi_0} = -\frac{RT}{zF}\left(\frac{1}{i_0} + \frac{1}{i_{пр}}\right), \qquad (9)$$

где i_0 — ток обмена, $i_{пр}$ — предельный ток, отнесенные к 1 $см^2$ видимой поверхности электрода. Из уравнения (9) следует, что в случае наличия концентрационной поляризации «сопротивление» электрода $(d\,\Delta\varphi/di)_{\varphi=\varphi_0}$ должно уменьшаться при переходе от неподвижного электролита к перемешиваемому, поскольку в этом случае будет возрастать величина $i_{пр}$. Измерения, проведенные с медным электродом, показали **, что i—φ-кривые при сдвигах потенциала от равновесного на ~1 mV имеют линейный характер, причем угол их наклона уменьшается при включении перемешивания раствора. Так, в одном из опытов «сопротивление» электрода в неперемешиваемом электролите было равно 9Ω, после включения перемешивания оно уменьшилось до 7Ω, а сразу после его выключения снова возросло до 10Ω ***. Наблюдавшаяся зависимость «сопротивления» медного электрода от перемешивания раствора подтверждает предположение о наличии концентрационной составляющей поляризации медного электрода.

Два четко разграниченных во времени участка на кривых $\varphi - t$, отвечающих электрохимической и концентрационной составляющим поляризации, наблюдал Лоренц [7]. Очевидно, что в подобных случаях определение плотностей токов обмена может быть осуществлено на основе анализа начальных участков кривых $\Delta\varphi - t$, отвечающих электрохимической поляризации. Как следует из сказанного выше, использование уравнений (5) и (7) позволяет определять токи обмена и в тех случаях, когда участки кривых $\Delta\varphi - t$, отвечающих электрохимической и концентрационной составляющим поляризации, начинают накладываться друг на друга.

В случае, когда концентрационные изменения у поверхности электрода играют весьма существенную роль и происходят практически одновременно с заряжением двойного электрического слоя, для расчета токов обме-

---

* Оценка величины емкости двойного слоя, отвечающей 1 $см^2$ истинной поверхности меди при $\varphi_0 = 310$ mV, проводилась путем сопоставления величин емкости двойного слоя на одном и том же медном электроде, определенных в 2N H_2SO_4 при отрицательном заряде поверхности, с соответствующими емкостями в растворе 1N $CuSO_4$ + + 1N H_2SO_4 при положительном заряде поверхности.

** Эти опыты были проведены в стеклянном приборе, снабженном мешалкой (420 об/мин.).

*** Небольшое возрастание сопротивления медного электрода после выключения перемешивания связано с наблюдавшимся при «старении» медного электрода ростом его «сопротивления».

на может быть использовано приближенное уравнение, предложенное Берзинсом и Делахеем [27]. Согласно Берзинсу и Делахею, учет нестационарной диффузии в случае небольших поляризаций приводит к линейной зависимости между $\Delta\varphi$ и $t^{1/2}$.

Рассмотренная нами ранее осциллограмма *abcd* (рис. 2, 3) приведена на рис. 5 в координатах $\Delta\varphi - t^{1/2}$. Из рисунка видно, что начальный участок осциллограммы, отвечающий установлению сдвига потенциала $\Delta\varphi_2$, хорошо подчиняется теоретической линейной зависимости. Участок кривой $\Delta\varphi - t^{1/2}$, отвечающий процессу установления электрохимической составляющей поляризации $\Delta\varphi_1$, не подчиняется указанной зависимости в соответствии с ее приближенным характером.

Расчеты токов обмена по методу, предложенному Берзинсом и Делахеем [27], привели к значениям, достаточно удовлетворительно совпадающим с величинами, рассчитанными по уравнению (5) (см. таблицу). Так, величина тока обмена i_0, определенная из линейной зависимости $\Delta\varphi - t^{1/2}$, приведенной на рис. 5, дает значение $i_0 = 3{,}7 \cdot 10^{-3}$ А/см², в то время как из начального участка $\Delta\varphi - t$-кривой было получено $i_0 = 3{,}3 \cdot 10^{-3}$ А/см².

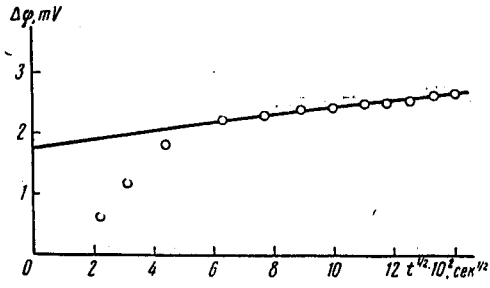


Рис. 5

Конечные участки осциллограмм включения, снятых в различных опытах, удовлетворительно подчинялись линейной зависимости $\Delta\varphi$-$t^{1/2}$. Этот факт, однако, не дает оснований считать, что сдвиги потенциала $\Delta\varphi_2$ обусловливались только концентрационными изменениями в растворе. Возможно, что при прохождении электрического тока, наряду с изменением концентрации ионов меди, в растворе происходит некоторое изменение «активности» поверхности медного электрода.

Если предположить, что сдвиги потенциала $\Delta\varphi_2$ обусловливаются только концентрационными изменениями в растворе, то ориентировочные расчеты на основании уравнения (9) * величины предельного тока $i_{пр}$ приводят к значениям 2—8·10⁻³ А/см², которые примерно на порядок меньше величины, определенной путем непосредственных измерений из катодной i — φ-кривой (~7 · 10⁻² А/см²). В соответствии с данными, полученными Хиллсоном [26], указанное расхождение величин предельных токов можно объяснить, если принять, что при небольших поляризациях электродные процессы на медном электроде протекают только на активных участках поверхности, составляющих 3—10% от общей ее величины, а при больших катодных поляризациях разряд идет практически на всей поверхности. Согласно Хиллсону, доля активных участков на поверхности гладкого медного электрода, промывавшегося в HNO_3, составляет 1—3%, что находится в достаточно удовлетворительном соответствии с полученными нами результатами.

Выводы

1. На медном электроде в растворе 1*N* $CuSO_4$ + 1 *N* H_2SO_4 сняты осциллограммы включения и выключения небольших поляризаций и рассмотрена степень их подчинения уравнениям, выведенным на основании теории замедленного разряда.

* При предположении $\Delta\varphi_2 \approx -\frac{RT}{zF}\frac{i}{i_{пр}}$.

2. Показано, что поляризация медного электрода обусловливается как замедленным протеканием стадии разряда-ионизации, так и концентрационными изменениями у активных участков поверхности медного электрода.

3. Определены величина тока обмена на медном электроде и ориентировочное значение доли активной поверхности.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 5.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Erdey-Gruz und M. Volmer, Z. phys. Chem.,157, 165, 182, 1931.
2. М. Фольмер, Ж. физ. химии, 5, 319, 1934.
3. А. Т. Ваграмян, Ж. физ. химии, 10, 443, 1937.
4. В. С. Иоффе, Успехи химии, 12, 438, 1943.
5. А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, М., Изд. АН СССР, 1950.
6. А. Т. Ваграмян и З. А. Соловьева, Ж. физ. химии, 28, 1153, 1954.
7. W. Lorenz, Z. Elektrochem., 58, 912, 1954.
8. В. А. Ройтер, В. А. Юза и Е. С. Полуян, Ж. физ. химии, 13, 605, 1939.
9. В. А. Ройтер, Е. С. Полуян и В. А. Юза, Ж. физ. химии, 13, 805, 1939.
10. В. А. Юза и Л. Д. Копыл, Ж. физ. химии, 14, 1074, 1940.
11. H. Gerischer u. W. Vielstich, Z. phys. Chem., N. F., 3, 16, 1955.
12. H. Gerischer. Z. Elektrochem., 54, 362, 366, 1950.
13. H. Gerischer, Z. phys. Chem., 202, 292, 302, 1953.
14. H. Gerischer, Z. Elektrochem., 57, 604, 1953.
15. Я. В. Дурдин и В. И. Кравцов, Вестн. ЛГУ, №, 4, 127, 1956.
16. В. И. Кравцов, Ж. физ. химии, 31, 2627, 1957.
17. R. Audubert, C. R., 238, 1997, 1954.
18. E. Mattsson a. R. Lindström, Proc. 6-th Meet. Intern. Comm. Electrochem. Therm. a. Kinet., 263, 1955.
19. R. Sroka u. H. Fischer., Z. Elektrochem., 60, 109, 1956.
20. О. А. Есин и Л. И. Антропов, Ж. общ. химии, 22, 2719, 1937.
21. Я. В. Дурдин и В. И. Кравцов, Вестн. ЛГУ, № 22, 131, 1957.
22. М. А. Проскурнин, Ж. физ. химии, 3, 91, 1932.
23. Т. Н. Борисов, Б. В. Эршлери, А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 22, 1925, 1948.
24. Т. Н. Борисова и Б. В. Эршлер, Ж. физ. химии, 24, 337, 1950.
25. А. Т. Ваграмян, Ж. физ. химии 13, 311, 1939.
26. P. J. Hillson, Trans. Faraday Soc., 50, 385, 1954.
27. T. Berzins a. P. Delahay. Journ. Amer. Chem. Soc., 77, 6448, 1955.

OSCILLOGRAPHIC STUDIES OF THE KINETICS OF ELECTRODIC PROCESSES ON METALLIC ELECTRODES. I. COPPER ELECTRODE

V. I. Kravtsov (*Leningrad*)

Summary

The φ-t oscillograms of small polarization of a copper electrode in 1 *N* $CuSO_4$ + + 1 *N* H_2SO_4 solution have been investigated by the switching on and off of a direct current. The extent of agreement of the oscillograms with the equations derived on the basis of the slow discharge theory has been examined. It has been shown that polarization of a copper electrode is due both to the slow rate of the discharge-ionization stage, as well as to changes in concentration of solutions at the active parts of the surface of the copper electrode.

The value of the exchange current on the copper electrode and an approximate value for the active parts of the surface have been determined.
