

## ДВОЙНОЙ СЛОЙ В ЭЛЕКТРОХИМИИ

А. Фрумкин

В истории развития двух основных разделов электрохимии—теории растворов и теории электродных процессов—имеется общая характерная черта. Трактовка этих проблем, дававшаяся классической электрохимией, в обоих случаях отличалась игнорированием той специфики, которая вносится в электрохимические процессы наличием электрических зарядов у взаимодействующих частиц. Классическая теория растворов электролитов применяла к ионам закон действия масс совершенно так же, как он применяется к незаряженным молекулам, и только в теории Дебая стала ясна роль заряда ионов для понимания свойств растворов электролитов. Подобным же образом классическая теория электродных процессов рассматривала реакцию, происходящую у электрода, совершенно так же, как обычные химические реакции трактуются в химической кинетике, не учитывая непосредственного действия электрического поля на скорость реакции. Только после того как Батлер, Фольмер и др. показали, что реакцией, определяющей скорость всего электродного процесса, может быть сама электрохимическая реакция разряда или образования иона, стало возможным установление связи между интенсивностью электрического поля у электрода, зависящей от строения двойного слоя, и скоростью электродного процесса. Вместе с тем учение о двойном слое, которое в классической электрохимии применялось только в отдельных, оторванных от остальной электрохимии главах, как теория электрокапиллярности и электрокинетических явлений, вошло в качестве неразрывной составной части в учение об электродных процессах. Между электрохимией и теорией поверхностных явлений был переброшен прочный мост.

Существование разности потенциалов между двумя фазами связано с наличием у поверхности раздела пространственно разделенных зарядов. Последние могут принадлежать свободным ионам, ориентированным диполям, наконец, электронам металлов. Интенсивность полей, которые при этом возникают, очень велика. Так, в случае скачка

потенциала в 1 V, при радиусе ионов в  $1,5 \cdot 10^{-8}$  см напряжение поля достигает нескольких десятков миллионов вольт на 1 см. Естественно, что такие поля должны оказывать большое влияние как на свойства поверхности электрода, так и на скорость процессов, протекающих у этой поверхности. Мы ограничимся здесь рассмотрением тех явлений, когда двойной слой можно трактовать как состоящий из ионов (того или другого знака), находящихся в растворе, и зарядов противоположного знака на поверхности металла, не учитывая ориентации диполей растворителя или растворенных веществ.

Пока наиболее совершенная теория такого двойного слоя была дана Штерном<sup>1</sup>. Последний принимает, что заряд внешней, т. е. лежащей в растворе, обкладки двойного слоя можно разбить на две части. Одна принадлежит ионам, которые непосредственно прилегают к поверхности электрода; толщина этой части двойного слоя определяется просто радиусом ионов. Число ионов в этой части двойного слоя вычисляется по адсорбционному уравнению Лангмюра с учетом как электростатических сил, так и специфической адсорбируемости ионов. Остальные ионы находятся на большем или меньшем расстоянии от поверхности электрода; распределение этих ионов зависит от равновесия между электростатическими силами, которые стремятся притянуть их к поверхности, и температурным движением (диффузная часть двойного слоя). Заряд поверхности металла равен, конечно, сумме зарядов обеих обкладок двойного слоя. На основании этих представлений Штерн дал математическое выражение для зависимости заряда от потенциала. Ввиду того, что теория Штерна уже излагалась в „Успехах химии“<sup>2</sup>, я не буду приводить здесь соответствующих формул. Как будет видно из дальнейшего, экспериментальный материал, который позволил бы произвести количественную проверку теории Штерна, пока очень невелик. Качественно она дает, вероятно, правильную картину, однако в своем выводе Штерн делает явно или неявно ряд допущений, которые не могут не ограничивать ее количественной применимости. Наиболее существенными являются следующие: 1) Штерн принимает, что ионы двойного слоя не деформируются, т. е., что радиус их не зависит от заряда поверхности, между тем, как опыт показывает, особенно в случае анионов, наличие очень резко выраженных явлений деформации; 2) поверхности, параллельные границе раздела металл—электролит, рассматриваются как поверхности постоянного потенциала, иначе говоря, электрические заряды ионов как бы размазываются по этим поверхностям; при этом не принимается во внимание точечная природа ионов. Это допущение должно приводить

к существенно ошибочным результатам, в особенности тогда, когда в двойном слое присутствуют поливалентные ионы; 3) теория Штерна не учитывает того, что и в самом металле заряды не лежат точно в одной плоскости, а должны иметь известное объемное распределение.

При значении всего скачка потенциала в двойном слое, равном — 0,7 V, расчет по теории Штерна для ртути в HCl приводит к следующим выводам. На диффузный слой приходится всего 0,070 V при концентрации, равной 0,1 N, 0,124 V при концентрации, равной 0,01 N, и 0,18 V при концентрации 0,001 N. Таким образом при тех концентрациях, с которыми мы имеем обычно дело при проведении процессов электролиза, можно в первом приближении считать двойной слой не диффузным, а рассматривать его как конденсатор Гельмгольца. Ниже мы еще вернемся к этому в просу.

Опытные данные о строении двойного слоя на поверхности металлов черпались до последнего времени из изучения электрокапиллярных явлений. Я не буду здесь подробно останавливаться на теории электрокапиллярности, которая в настоящее время излагается почти во всех учебниках электрохимии<sup>3</sup>, напомним только, что при изменении разности потенциалов  $\phi$  между ртутью и раствором пограничное натяжение изменяется по так называемой электрокапиллярной кривой, дифференциальное уравнение которой, как показали Липпман и Гельмгольц, имеет следующий вид:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \phi} = -e, \quad (1)$$

где  $e$  — заряд единицы поверхности ртути.

Таким образом из измерений поверхностного натяжения мы имеем возможность найти величину заряда поверхности. Далее, величина

$$\frac{\partial e}{\partial \phi} = -\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \phi^2}$$

дает нам, очевидно, емкость двойного слоя  $C$ , на основании которой можно вычислить по формуле плоского конденсатора и толщину двойного слоя. Значения емкости, полученные таким образом Гуй для ртути в нормальном растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , приведены на рис. 1 (верхняя пунктирная кривая). Значения потенциала отнесены к электроду Hg в нормальном растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , насыщенном  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ . При  $\phi = -0,83$  лежит максимум электрокапиллярной кривой, в котором  $e = 0$ ; часть кривой, которая лежит налево от этой точки, соответствует положительным значениям заряда поверхности; обкладка двойного слоя, находящаяся в растворе, состоит в этом случае из анионов. Направо от  $\phi_{\text{max}}$

лежит область отрицательных зарядов поверхности; внешняя обкладка состоит в этом случае из катионов. Как видно из рис. 1, емкость двойного слоя в первом случае гораздо больше, чем во втором. Это находится в связи с тем, что поляризуемость анионов больше, чем поляризуемость катионов, и по этому центры тяжести зарядов ионов значительно ближе подходят к поверхности ртути, когда мы имеем дело

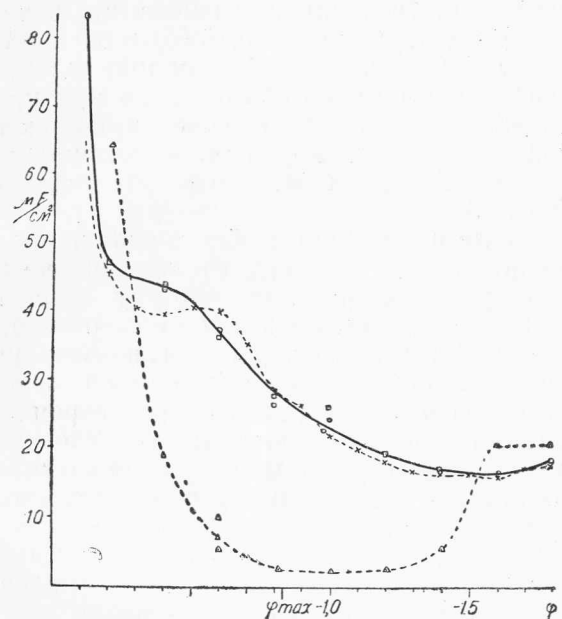


Рис. 1. Емкость двойного слоя в 1 N растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

квадраты — наблюдаемые значения для чистой поверхности; треугольники — наблюдаемые значения после загрязнения пиценом; косые кресты — значения, вычисленные из электрокапиллярной кривой по Гуи.

с анионами, чем когда мы имеем дело с катионами. На анионной ветви кривой емкости имеется, кроме того, максимум, физическая природа которого пока неясна. Наименьшие значения емкости (около  $16 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) наблюдаются на катионной ветви. Для того чтобы вычислить из этих значений толщину двойного слоя, нужно еще знать диэлектрическую постоянную среды, которая его заполняет. Последняя, к сожалению, неизвестна. Учитывая, однако, что среда эта состоит из ионов, не обладающих дипольным моментом, и ориентированных молекул воды, нужно предположить, что искомая диэлектрическая постоянная  $D$

близка к 3. Полагая  $C = 20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  и толщину двойного слоя равной  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ , т. е. примерно равной величине радиуса ионов щелочного металла, мы находим правдоподобное значение  $D = 3,4$ . Таким образом полуколичественно подтверждаются теоретические выводы, которые были сделаны выше.

Емкость поверхности ртутного электрода может быть определена также непосредственно теми же способами, которыми определяется емкость всякого конденсатора, по крайней мере при значениях потенциала, при которых не происходит заметного разряда ионов на поверхности ртути. В этом случае мы можем, например, определить емкость электрода, измеряя количество электричества, которое необходимо сообщить электроду, чтобы сдвинуть его потенциал на определенную величину. Однако измерения этого рода, начиная от первых опытов Крюгера<sup>4</sup> и кончая недавней работой Эрдей, Груз и Кромрей<sup>5</sup>, давали всегда значения  $C$ , лежащие гораздо ниже вычисленных из электрокапиллярной кривой. Только в самое последнее время Проскурнину<sup>6</sup> удалось выяснить причину этого противоречия. Оказалось, что величина емкости электрода чрезвычайно чувствительна к загрязнению его поверхности. Достаточно, например, коснуться поверхности ртути кусочком пиццина, чтобы получить очень низкие значения емкости, нанесенные на рис. 1 в виде нижней пунктирной кривой. При работе же с безупречно чистыми поверхностями получаются величины емкости, весьма близкие к теоретическим (рис. 1, сплошная кривая). Понижение емкости в присутствии органических загрязнений связано с тем, что молекулы органического вещества, адсорбируясь в двойном слое, дают среду с меньшей диэлектрической постоянной, а может быть, и вклиниваются между ионами и поверхностью. На основании опытов Проскурнина вопрос о величине емкости двойного слоя, которая лежит в основе всех дальнейших расчетов по теории двойного слоя, можно считать окончательно разрешенным.

В случае твердых металлов наличие двойного слоя, конечно, не может быть обнаружено непосредственным измерением поверхностного натяжения. Существует, однако, группа явлений смачивания, которая позволяет косвенным путем констатировать изменение поверхностного натяжения твердого металла с поляризацией. Метод этот был впервые указан Меллером<sup>7</sup> и разработан в ряде исследований Института им. Карпова<sup>8</sup>. Он основан на изменении краевого угла  $\theta$  пузырька газа, сидящего на поверхности металла, погруженного в электролит, при поляризации металла. Величина  $\theta$  (рис. 2) определяется соотношением

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{12} - \sigma_{13}}{\sigma_{23}}. \quad (2)$$

К каким границам относятся значения пограничных натяжений  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{13}$  и  $\sigma_{23}$ , — ясно из рисунка. При изменении разности потенциалов металл—электролит  $\varphi$  величина  $\sigma_{12}$  изменяется по электрокапиллярной кривой, величина  $\sigma_{13}$ , правда, также изменяется, но изменения ее малы по сравнению с изменениями  $\sigma_{12}$ \*; величина  $\sigma_{23}$  остается постоянной. В результате угол  $\theta$  изменяется при изменении  $\varphi$  по кривой, напоминающей до некоторой степени электрокапиллярную кривую (рис. 3). Подобные же, даже еще более резко выраженные изменения краевого угла наблюдаются,

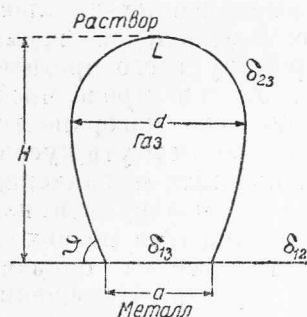


Рис. 2. Пузырек газа на поверхности металла.

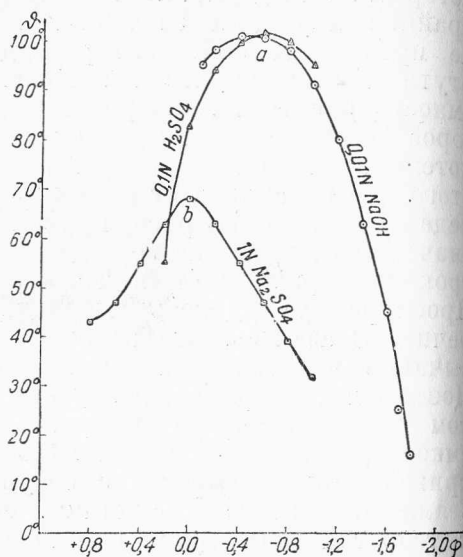


Рис. 3. Зависимость краевого угла от потенциала.

*a* — ртуть, *b* — платина.

если вместо пузырька газа взять капельку какой-нибудь жидкости, не смешивающейся с водой, например толуола или парафинового масла. С этими изменениями краевого угла связан ряд интересных явлений. Равновесие пузырька сидящего, например, на горизонтальной поверхности металла, определяется тем, что вертикальная составляющая поверхностного натяжения вдоль всей длины границы соприкосновения пузырька с металлом  $\pi a \sigma_{23} \sin \theta$  (рис. 2) уравновешивается гидростатическим выталкиванием пузырька жидкостью и избыточным давлением газа внутри пузырька, которое также стремится оторвать пузырек от металла. Из

\* Изменение  $\sigma_{13}$  связано с наличием пленки адсорбированного растворителя между пузырьком и металлом, в которой также имеется двойной слой.

теории капиллярности следует, что уравнение равновесия имеет следующий вид:

$$\pi a \sigma_{23} \sin \theta = V \rho g + \frac{1}{4} \pi a^2 \left( \frac{2\sigma_{23}}{R} - H \rho g \right), \quad (3)$$

где  $\rho$  — плотность жидкости,  $g$  — ускорение силы тяжести,  $a$  — диаметр основания пузырька,  $V$  — его объем,  $R$  — радиус кривизны в вершине  $L$ , и  $H$  — высота пузырька.

Измерения Кабанова показали, что уравнение (3) действительно оправдывается на опыте. Если увеличивать радиус пузырька при данных значениях  $\theta$  и  $\sigma_{23}$ , то член  $\pi a \sigma_{23} \sin \theta$  растет линейно с размерами пузырька, член же

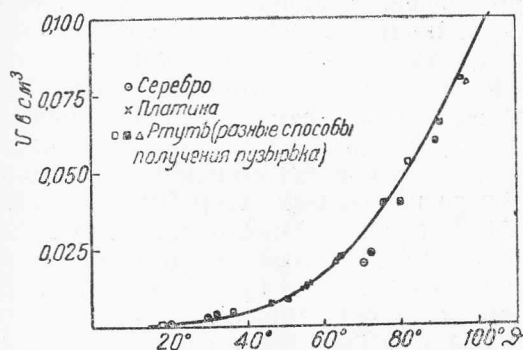


Рис. 4. Зависимость объема отрывающегося пузырька от краевого угла.

$V \rho g$  — примерно пропорционально третьей степени. Поэтому существует некоторое критическое значение диаметра пузырька, выше которого равновесие делается невозможным и пузырек должен оторваться от поверхности. Легко сообразить, что предельные размеры пузырька тем больше, чем больше краевого угла  $\theta$ . Это происходит отчасти потому, что вертикальная составляющая поверхностного натяжения, удерживающая пузырек, пропорциональна  $\sin \theta$ , отчасти же потому, что пузырьки имеют тем больший диаметр основания  $a$ , чем больше  $\theta$ . Математическая теория капиллярности, как показал Ворк<sup>9</sup>, позволяет найти зависимость между величиной краевого угла  $\theta$  и предельными размерами пузырька, который еще может существовать на горизонтальной поверхности. На рис. 4 опытные данные Кабанова сопоставлены с кривой Ворка. Как видно, совпадение почти во всех случаях вполне удовлетворительно. Интересно заметить, что кривая Ворка была вычислена отнюдь не в связи с явлениями электролиза, а для реше-

ния флотационной проблемы: задачей Ворка было вычислить, какую тяжесть может поднять пузырек газа при флотации руды. Совпадение результатов опыта с вычислениями показывает, что размеры пузырьков, отрывающихся от металла, действительно определяются только равновесием капиллярных сил и силы тяжести. Давно было известно, что при электролизе воды, в зависимости от условий, газы выделяются в виде пузырьков очень различных размеров. Так, при электролизе щелочного раствора водород выделяется на катоде в виде очень мелких пузырьков, кислород — на аноде в виде более крупных. При электролизе кислого раствора имеет место обратное соотношение. Кёну<sup>10</sup> дал теорию, согласно которой это различие связано с каталитическим эффектом пузырьков. В зависимости от знака своего заряда пузырьки могут, по Кёну, прижиматься электрическим полем к электроду или, наоборот, отталкиваться от него, что и приводит к различию в величине отрывающегося пузырька. Количественный расчет электрофоретических сил приводит, однако, к выводу, что действием их можно полностью пренебречь по сравнению с действием силы тяжести и поверхностного натяжения. И действительно, как было показано выше, равновесие последних двух факторов целиком определяет размеры отрывающегося пузырька. Чтобы уяснить себе теперь, каким образом в свете нашей теории размеры пузырька должны зависеть от условий электролиза, нужно иметь в виду, что согласно рис. 4 объем отрывающегося пузырька монотонно растет вместе с величиной угла  $\vartheta$ ; последний же, как видно из рис. 3, является параболической функцией поляризации. Отсюда следует, что размеры отрывающегося пузырька должны также пройти через максимум при определенном значении поляризации. С помощью весьма остроумного приема, о котором я здесь не буду говорить подробнее, Кабанову удалось добиться возможности наблюдения отрыва пузырьков от ртутного электрода при любых значениях потенциала. Результаты этих опытов даны на рис. 5. Как видно, полученная кривая довольно хорошо воспроизводит электрокапиллярную кривую ртути. Теперь легко объяснить наблюдаемые при электролизе различия в величине пузырьков. Действительно, при электролизе щелочного раствора выделение водорода происходит при сильных катодных поляризациях, далеко от максимума электрокапиллярной кривой, а следовательно, при малых значениях  $\vartheta$ , и водород должен выделяться в виде очень мелких пузырьков. Кислород же выделяется из щелочного раствора при сравнительно малых анодных поляризациях, а следовательно, при большем краевом угле. В кислом растворе имеют место обратные соотношения.

Степень прилипания пузырьков к электроду играет известную роль и при получении некоторых гальванических осадков; так, как показали Кабанов и Файнглус, при осаждении цинка из кислых растворов, выделяющийся одновременно водород дает пузырьки с большим краевым углом, которые легко пристаю к осадку, что при известных условиях может привести к порче его. При осаждении же цинка из цианистого раствора, которое идет при гораздо более сильной катодной поляризации, водород выделяется под малым краевым углом и легко отрывается от электрода.

Подобно тому как при больших катодных и анодных поляризациях вода вытесняет с поверхности электрода пузырек газа, происходит вытеснение и другой жидкости, не смешивающейся с водой. На этом основаны так называемое катодное обезжиривание и ряд явлений, которые наблюдаются при применении пропитанных маслом графитовых анодов при процессе хлорного электролиза.

Изменение поверхностного натяжения и изменение смачиваемости показывают, как влияет двойной слой на свойства поверхности электрода. Рассмотрим теперь на примере разряда  $H^+$ -ионов, как сказывается его влияние на кинетике электродного процесса. Вряд ли какой-нибудь другой электродный процесс столько раз изучался экспериментально и теоретически, как процесс разряда ионов водорода. Это и понятно, так как этот процесс, с одной стороны, является одной из простейших электрохимических реакций, с другой стороны, практически, вероятно, наиболее важной. При разряде ионов водорода на большинстве металлов наблюдаются, как известно, весьма значительные перенапряжения, и внимание исследователей было обращено как на качественное объяснение наличия такого перенапряжения, так и на истолкование той количественной закономерности, которой оно подчиняется. Последняя, установленная еще Тафелем, гласит:

$$\eta = A + B \ln i,$$

(4)

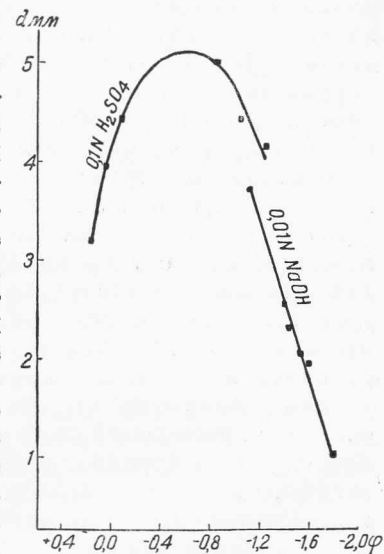


Рис. 5. Зависимость размеров отрывающегося пузырька от потенциала ртутного электрода.

где  $\eta$  — перенапряжение,  $i$  — плотность тока,  $A$  и  $B$  — постоянные величины, причем величина  $A$  зависит от природы металла а величина  $B$  имеет, по крайней мере в первом приближении, для всех металлов универсальное значение, равное  $0,116\text{ В}$ , т. е.  $\frac{2RT}{F}$  ( $R$  — газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура,  $F$  — фарадэй). Я не буду здесь подробно останавливаться на изложении различных теорий перенапряжения, так как этому вопросу была посвящена статья О. Есина<sup>11</sup>, замечу только, что теории перенапряжения в их исторической последовательности делали ответственным за появление перенапряжения все стадии процесса выделения водорода, начиная с последней. Теория Мёллера связывала перенапряжение с образованием пересыщенной газовой пленки и трудностью выделения первого пузырька, теория Тафеля — с накоплением атомарного водорода (медленным процессом здесь была рекомбинация атомов в молекулы) и, наконец, Фольмер<sup>12</sup> дал теорию перенапряжения, по которой медленным процессом является процесс разряда гидратированного иона водорода, так что накопление реагирующего вещества сверх равновесной концентрации происходит при образовании самого двойного слоя. Теория пересыщенной газовой пленки представляет в настоящее время только исторический интерес; теория рекомбинации имеет, быть может, ограниченную область применения в случае очень малых перенапряжений<sup>13</sup> и, несомненно, теория Фольмера является единственной, способной описать процессы, идущие на электродах с заметным перенапряжением. Нужно, впрочем, указать, что идеи, содержащиеся в теории Фольмера, правда, лишь частично и в незавершенном виде, высказывали уже раньше и другие авторы, как, например, Батлер и Смите.

В основе теории Фольмера лежит следующее представление. Ионы водорода, подходящие к катоду под действием электрического поля, накапливаются у его поверхности, образуя обращенную к раствору обкладку двойного слоя. Скачок потенциала в этом двойном слое и определяет величину перенапряжения. Разряд ионов водорода происходит по обычным законам химической кинетики, т. е. скорость его определяется концентрацией ионов водорода у поверхности  $[H]_s$  и энергией активации соответствующей реакции. Величина последней, однако, зависит определенным образом от наличия электрического поля у поверхности электрода, а именно, по Фольмеру, поле, направленное от ионов к отрицательным зарядам поверхности, облегчает переход электрона с металла на ион водорода и снижает, таким образом, величину энергии активации. Естественно предположить, что снижение это будет тем больше, чем

больше выигрыш энергии при переходе электрона через скачок потенциала двойного слоя. Фольмер по этому предполагает

$$W = W_0 - \alpha \eta F, \quad (5)$$

где  $W$  — энергия активации при перенапряжении  $\eta$ ,  $W_0$  — энергия активации при  $\eta=0$ , а  $\alpha$  — некоторый пока еще неопределенный фактор пропорциональности. Так как скорость реакции определяет плотность тока, то

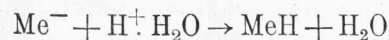
$$i = \text{const } [H]_s e^{-\frac{W}{RT}}, \quad (6)$$

откуда, принимая во внимание уравнение (5) и считая  $[H]_s$  постоянной,

$$\eta = \left( \frac{W_0}{\alpha F} - \frac{RT}{\alpha F} \ln \text{const } [H]_s \right) + \frac{RT}{\alpha F} \ln i = A + B \ln i,$$

$$\text{где } B = \frac{RT}{\alpha F}.$$

Для того чтобы прийти к заключению о величине  $\alpha$ , Фольмер рассматривает аналогичным методом обратный процесс ионизации адсорбированного атома водорода. Сопоставляя полученные для обоих процессов результаты с теми требованиями, которые налагает на условия равновесия термодинамика, легко показать, что величина  $\alpha$  должна быть меньше единицы; приписывая этой величине довольно произвольно значение  $\alpha = 1/2$ , Фольмер приходит к формуле, совпадающей с данными опыта. Теория Фольмера обладала в своей первоначальной форме двумя существенными недостатками. Первый из них заключается в неопределенности истолкования величины  $\alpha$ . Этот недостаток до некоторой степени устранен теоретическим исследованием Поланьи<sup>14</sup>. Поланьи исходил при этом из представления, близкого к тому, которое развито было несколько раньше автором этой статьи<sup>15</sup>. Дело в том, что процесс разряда иона водорода на поверхности отрицательно заряженного металлического катода



можно рассматривать как процесс, аналогичный соединению иона водорода с анионом слабой кислоты, которое ведет к образованию недиссоциированной молекулы



Кинетика последнего процесса до сих пор не была доступна непосредственному измерению, но косвенное представление о том, с какой скоростью происходит присоединение иона водорода основанием (анион слабой кислоты

можно рассматривать по Бренстэду как пример основания), можно получить из величины каталитической активности основания, так как в основе каталитического действия кислот и оснований лежат процессы присоединения и отщепления иона водорода. Тэйлор и Бренстэд нашли, что между каталитической активностью и константой электролитической диссоциации молекулы существует простое соотношение

$$K = \text{const } K^{\alpha}, \quad (7)$$

где  $\alpha$  — некоторая величина, меньшая единицы.

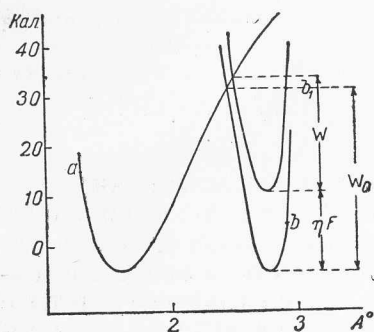


Рис. 6. Зависимость между потенциалом электрода и энергией активации процесса разряда иона водорода.

ной молекулы в другую, которая объясняет наличие этой общей закономерности. Для случая разряда иона водорода получается картина, изображенная на рис. 6. Расстояния, указанные на этом рисунке, относятся к никелевому электроду и отсчитаны от плоскости, проходящей через ядра поверхностных атомов металла. Абсцисса минимума кривой  $a$  дает положение равновесия адсорбированного атома водорода, кривая  $a$  — потенциальную энергию комплекса  $\text{Ni}-\text{H}$  при разных расстояниях между  $\text{Ni}$  и  $\text{H}$  (нулевое значение энергетического уровня соответствует уровню атома в молекуле  $\text{H}_2$ ). Минимум кривой  $b$  дает положение равновесия гидратированного иона, т. е.  $\text{H}^+\text{OH}_2$ ; сама кривая  $b$  выражает зависимость энергии иона  $\text{H}^+$  от расстояния между  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}_2$ . Процесс перехода иона в атом водорода происходит, по Полянью, следующим образом. Сначала нужно растянуть связь  $\text{H}^+ - \text{OH}_2$ , т. е. как бы частично дегидратировать ион. При этом затрачивается энергия, энергетический уровень системы поднимается по

левой ветви кривой  $b$ . В точке пересечения этой кривой\* с кривой  $a$  происходит переход от одной формы связи к другой, и дальше атом водорода с отдачей энергии приближается к своему положению равновесия по кривой  $a$ . Разница в уровнях между точкой пересечения кривых  $a$  и  $b$  и минимумом кривой  $b$  определяет величину энергии активации  $W$ . Пусть значение  $W_0$  соответствует тому случаю, когда перенапряжение равно нулю. Предположим теперь, что благодаря возникновению двойного слоя и соответствующего скачка потенциала перенапряжение получает значение  $\eta$ . Энергетический уровень иона в этом случае подымается на величину  $\eta F$ . В первом приближении можно считать, что вся кривая  $b$  подымается параллельно самой себе на величину  $\eta F$  (кривая  $b_1$ ). Энергия активации реакции разряда меняется при этом на величину, которая, как видно из чертежа, меньше  $\eta F$ .

$$W = W_0 - \alpha \eta F, \quad \alpha < 1. \quad (8)$$

Величина  $\alpha$  зависит от отношения наклонов кривых  $a$  и  $b$  в точке пересечения. Примерные расчеты дают для  $\alpha$  значения, довольно близкие к половине. Сопоставляя уравнение (8) с тем, что было приведено выше при изложении теории Фольмера, мы видим, что рассуждения Поляни приводят действительно к формуле Тафеля. То же рассуждение может быть приложено и к другим случаям, когда ион водорода дает с отрицательно заряженной группой гомеоплярное соединение, и этим объясняется тождество закона Тафеля с формулой Тэйлора-Бренстэда. Заметим еще, что теория Поляни позволяет также легко объяснить наблюдаемую на опыте зависимость перенапряжения от природы металла.

Квантовомеханическую трактовку явления перенапряжения до Поляни дал Гёрней<sup>16</sup>, также исходивший из представления о двойном слое. Гёрней, однако, не учитывал энергию взаимодействия между атомом водорода и металлом, имеющую очень существенное значение, и выводы его поэтому вряд ли можно считать правильными<sup>17</sup>.

Другая неясность в теории Фольмера была связана с определением концентрации реагирующих ионов. Приве-

\* Все это рассуждение с точки зрения волновой механики является грубо приближенным. В действительности кривые  $a$  и  $b$  не пересекаются, а плавно переходят одна в другую — несколько ниже точки пересечения, указанной на рисунке. Кроме того, в этом рассуждении не принят во внимание так называемый „тоннельный эффект“, согласно которому возможен переход протона с кривой  $b$  на  $a$  ниже максимума активационного горба. Тоннельный эффект по Полянью играет заметную роль при разряде ионов водорода, и наличие его объясняет разницу в скорости разряда тяжелого и легкого водорода. Наконец, рис. 6 не учитывает нулевой энергии иона и атома водорода.

денное здесь рассуждение предполагает, что реагируют ионы, непосредственно соприкасающиеся с металлом, т. е. сидящие во внешней обкладке двойного слоя. Между тем при учете зависимости величины перенапряжения от концентрации ионов водорода нужно ввести в формулу концентрацию в растворе, а не у поверхности; в противном случае, как видно из рассуждения Фольмера, полученные кинетические уравнения будут несовместимы с условиями равновесия. Выйти из затруднения можно, только учитывая более детально строение двойного слоя, а именно принимая во внимание его частично диффузный характер<sup>18</sup>. Обозначим через  $\zeta$  значение потенциала на том расстоянии от поверхности, на котором находятся центры ионов, оболочки которых соприкасаются с поверхностью металла. Величина  $\zeta$  в теории Штерна играет роль электрокинетического потенциала коллоидной химии, ибо, если предположить, что при электрокинетических явлениях слой, непосредственно прилегающий к электроду, остается в покое, то величина  $\zeta$  должна определять скачок потенциала, измеряемый электрокинетическими методами. В действительности здесь имеется, вероятно, не количественное совпадение, а только близкий параллелизм обеих величин. С помощью  $\zeta$ -потенциала мы можем выразить интересующую нас концентрацию у поверхности  $[H^+]_s$  через объемную  $[H^+]$ :

$$[H^+]_s = [H^+] e^{-\frac{\zeta F}{RT}} \quad (9)$$

(у катода  $\zeta < 0$ ).

Сопоставляя уравнения (9), (6) и (5) и принимая во внимание, что для учета влияния скачка потенциала на скорость разряда прилегающих к электроду ионов теперь уже нужно взять не все падение потенциала в двойном слое, а только ту часть его, которая лежит между металлом и центрами первого слоя ионов, легко получить следующее соотношение:

$$\varphi + \zeta = \frac{2RT}{F} \ln [H^+] - \frac{2RT}{F} \ln i + \text{const.} \quad (10)$$

Так как между перенапряжением  $\eta$  и  $\varphi$  (разностью потенциалов между электродом и раствором), очевидно, существует соотношение  $\eta = -\varphi + a$ , где  $a$  — постоянная, то уравнение (10) при постоянной концентрации ионов водорода отличается от уравнения (4) только присутствием величины  $\zeta$ . Количественный расчет показывает, однако, что изменение  $\zeta$  в зависимости от изменения  $\varphi$  для данного раствора в обычных условиях опыта слишком мало, чтобы сказаться на форме зависимости между перенапряжением и  $\ln i$ , так что этой поправкой можно пренебречь. Иначе обстоит

дело при изменении состава раствора. Особенный интерес представляет зависимость между перенапряжением и составом раствора для того случая, когда к разбавленному раствору кислоты прибавляется нейтральная соль. Так как  $[H^+]$  и  $i$  в этом случае нужно считать постоянными, то уравнение (10) дает:

$$\varphi + \zeta = \text{const.} \quad (11)$$

При прибавлении нейтральной соли к разбавленной кислоте слой делается менее диффузным, абсолютное значение  $\zeta$  падает, и так как

$\varphi$  и  $\zeta$  имеют одинаковый знак, то абсолютное значение  $\varphi$ , а следовательно, и перенапряжение  $\eta$  растут. Измерения перенапряжения на ртутном каплющем катоде в растворах кислоты в присутствии нейтральных солей были выполнены Герасименко и Шлендиком<sup>19</sup>. Из их опытных данных можно вычислить по уравнению (11) величину  $\zeta$  в зависимости от

концентрации нейтральной соли и сопоставить с данными, полученными из теории Штерна. Расчеты такого рода были выполнены автором<sup>18</sup>; результаты их приведены на рис. 7. Пунктирные кривые дают значения  $\zeta$ -потенциала в 0,01 N HCl в присутствии нейтральных солей при катодной поляризации, равной 1,286 (против нормального каломельного электрода), вычисленные по теории Штерна. Сплошные кривые построены по поляризационным измерениям Герасименко и Шлендика с помощью уравнения (11). Хотя между вычисленными и наблюдаемыми кривыми и нет полного совпадения, все же характер и расположение кривых в обоих случаях очень близки. Нужно иметь, кроме того, в виду то, что при расчете по теории Штерна не используются произвольные постоянные, а только значение емкости двойного слоя, найденное совсем иным путем из электрокапиллярных измерений, и размер молекул воды. При этих условиях можно считать, что полученные результаты подтверждают правильность как теории Штерна, так и всего изложенного здесь представления о механизме реакции раз-

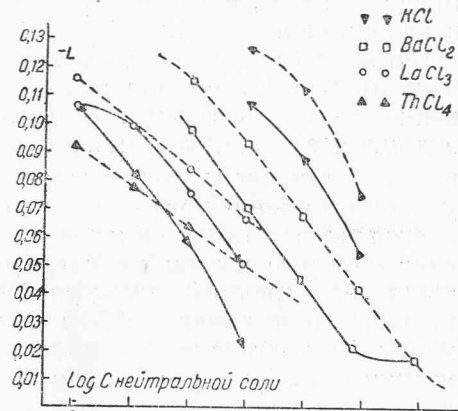


Рис. 7. Изменение  $\zeta$ -потенциала в 0,01 N HCl при прибавлении нейтральной соли, по теории Штерна (пунктирные кривые) и по поляризационным данным (сплошные кривые).

ряда ионов водорода. Поляризационные измерения являются, таким образом, методом изучения строения двойного слоя и определения величины  $\zeta$ -потенциала у поверхности металла. Чрезвычайно интересна найденная Герасименко и Шлендиком последовательность влияния катионов на перенапряжение, подобная той, которая наблюдается при коагуляции отрицательных коллоидов. Последовательность эта становится понятной в свете изложенной теории, которая благодаря более детальному рассмотрению структуры двойного слоя вводит в трактовку электрохимической проблемы представления, с которыми обычно приходится иметь дело в коллоидной химии.

Влияние структуры двойного слоя на кинетику электроодного процесса в случае разряда ионов водорода количественно не очень велико. Нетрудно показать, однако, что в других случаях оно может быть гораздо больше. Так, при восстановлении отрицательно заряженного  $\text{NO}_3^-$ -иона у отрицательной поверхности ртутного электрода наблюдается чрезвычайно сильное влияние поливалентных катионов, которые в этом случае, однако, не повышают, а снижают электродный потенциал<sup>20</sup>. Для четырехвалентных катионов получаются эффекты порядка 1V. Эти явления могут быть объяснены с помощью рассуждений, подобных изложенным здесь, с учетом влияния концентрации реагирующих ионов у поверхности электрода, равно как и непосредственного действия электрического поля на скорость реакции.

Вышесказанного, вероятно, достаточно, чтобы показать плодотворность внедрения представления о двойном слое в трактовку электрохимических проблем. В настоящее время мы находимся только в начальной стадии использования этих представлений в электрохимии, несомненно, однако, что дальнейшее их развитие приведет к существенным результатам во всех разделах учения об электродных процессах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. O. Stern, Z. Elektrochem. **30**, 508, 1924. 2. O. Штерн, Успехи химии т. 3, вып. 6, 893, 1934. 3. См. особенно в Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 12, 2 Teil, 1933. E. Lange u. F. König, Elektrochemie der Phasengrenzen; A. Frumkin, Erg. d. exakten Naturwissenschaften. Bd. 7, 235, 1928. 4. Krüger, Z. phys. Chem. **45**, 1, 1903. Krüger u. Krumreich, Z. Elektrochem. **19**, 620, 1913. 5. Erdey, Gruz u. Kromrey, Z. phys. Chem. (A) **157**, 213, 1931. 6. M. Proskurnin u. A. Frumkin, Trans. Far. Soc. **31**, 110, 1935. 7. G. Möller, Ann. Physik (4), **27**, 665, 1908; Z. phys. Chem. **65**, 226, 1908. 8. А. Фрумкин, А. Городецкая, Б. Кабанов и Н. Некрасов, ЖФХ **3**, 360, 1932. А. Городецкая и Б. Кабанов ЖФХ **4**, 529, 1933; Б. Кабанов и

- А. Фрумкин, ЖФХ **4** 533, 1933; Б. Кабанов, ЖФХ **4** 549, 1933; B. Kabanow u. A. Frumkin, Z. Phys. Chem. (A) **166**, 316, 1933. 9. Wark, J. Phys. Chem. **37**, 623, 1933. 10. A. Coehn, Z. Elektrochem. **29**, 1, 1923; A. Coehn u. Neumann, Z. Physik **20**, 54, 1923. 11. О Есин, Успехи химии **2**, 493, 1933. 12. Erdey, Gruz u. Volmer, Z. phys. Chem. (A) **150** 209, 1930. 13. L. Hammett, Trans. Far. Soc. **29**, 770, 1933. 14. J. Horiuti u. M. Polanyi, Acta physicochimica **2**, 505, 1935. 15. A. Frumkin, Z. phys. Chem. (A) **160**, 116, 1932. 16. R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. (A) **134**, 137, 1931. 17. A. Frumkin, Sow. Phys. **4**, 264, 1933. 18. A. Frumkin, Z. phys. Chem. (A) **164**, 121, 1933. 19. Hergaumenko u. Slendyk, Z. phys. Chem. (A) **149**, 123, 1930. 20. Toikka u. Ruzicka, Coll. Trav. Chim. Checoslovaquie **6**, 339, 1934.