

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Развитие электрохимии сложилось таким образом, что в различных разделах электрохимической литературы укоренились понятия, которые, по крайней мере на первый взгляд, представляются взаимно противоречащими. Это относится, в частности, к представлениям, которые используются, с одной стороны, в собственно электрохимической литературе, посвященной вопросам механизма возникновения скачков потенциалов и электродных реакций, и, с другой — в литературе, которая посвящена проблеме коррозии металлов, разрушению металлов под действием химических аггрессоров. В последнее время было сделано несколько попыток привести эти различные представления в одну систему. Можно было бы, в частности, назвать появившуюся в 1938 г. книгу Гети и Слунера об электродном поведении корродирующих металлов [1], где авторы в предисловии говорят, что своей задачей они считали объединение в одно целое взглядов, высказанных разными авторами, работающими в области чистой электрохимии, с одной стороны, и в области изучения коррозии, с другой. В этой книге, вообще говоря, имеется много несомненно правильных высказываний, но мне кажется, что, помимо общей неясности изложения, она испорчена несколько поспешным выдвижением недостаточно обоснованных утверждений.

В ряде новых работ по теории коррозии имеется, несомненно, стремление к использованию новейших электрохимических представлений. Однако разрыв между современной электрохимией и теорией коррозии сохраняется и в настоящее время.

Основной причиной такого расхождения во взглядах был исторически сложившийся выбор объектов исследования. Исследования по коррозии велись по преимуществу с техническими металлами, содержащими большое количество примесей, и поэтому при правильном истолковании экспериментов внимание было естественно обращено больше на те процессы, которые являлись менее актуальными в электрохимических работах, ставящих себе задачей решение теоретических проблем. Экспериментальный материал, полученный в той и другой области, не дает, однако, никаких оснований делать расходящиеся выводы, и надо полагать, что существующий разрыв не трудно будет преодолеть.

Задачей настоящего сообщения является возможно краткое изложение тех выводов, к которым приводят электрохимические исследования последних лет относительно механизма установления и поддержания скачка потенциала на границе между металлом и раствором, прежде всего в равновесных условиях, и затем, вкратце, в условиях неравновесных.

Как мы должны в настоящее время представлять себе существование и устойчивость равновесных скачков потенциала на границе между металлами и растворами? Как известно, термодинамика дает очень простое соотношение, связывающее скачок потенциала с термодинамической функцией, характеризующей раствор.

Если мы имеем металл в соприкосновении с раствором, то разность потенциалов между ними определяется хорошо известным выражением:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a, \quad (1)$$

где a — активность ионов данного металла в растворе, E_0 — постоянная величина.

Следует отметить, что здесь речь идет об активности ионов в растворе в том состоянии, которое устанавливается в равновесии с металлом, а не в исходном состоянии.

Так как нас больше интересует не термодинамическая, а кинетическая теория этих явлений, которая сложнее и в настоящее время для больших концентраций еще почти совсем не разработана, то в более детальной трактовке нам придется рассматривать разбавленные системы и поэтому в дальнейшем, вместо активностей, будем пользоваться концентрациями.

Для разбавленных растворов мы из (1) получаем хорошо известную формулу Нернста.

Существование равновесного скачка потенциала предполагает определенное кинетическое равновесие между обеими фазами. Иначе говоря, если при данных потенциалах существует равновесие между металлом и раствором соли и оно может быть выведено из принципов термодинамики, то при всякой трактовке это означает, что мы имеем баланс процессов, идущих из одной фазы в другую и обратно.

Каковы же процессы, которые могут идти между металлом и раствором его соли и уравниваются при равновесном потенциале? Это — процессы перехода ионов из одной фазы в другую и обратно, возможность которых и обуславливает собой наличие скачка потенциала, выражаемого термодинамическим уравнением.

Применяя метод изотопных индикаторов, можно в отдельных конкретных случаях доказать, что в состоянии равновесия действительно происходит обмен потенциал-определяющими ионами между металлом и раствором. Так, если имеется амальгама висмута в равновесии с раствором соли висмута, то, прибавляя к одной из фаз радиоактивный изотоп висмута, можно убедиться, что между этими фазами существует обмен: через некоторое время радиоактивный изотоп распределится между обеими фазами.

В последнее время производились аналогичные исследования водородного электрода. Чтобы доказать, что в состоянии равновесия на таком электроде происходит непрерывный переход молекул водорода в ионы и обратно, прибавляют к одной из фаз тяжелый водород в виде тяжелой воды к раствору или в виде газообразного тяжелого водорода к газовой фазе. Вскоре в той фазе, в которую не вводили тяжелого водорода, появляется некоторое количество молекул или ионов тяжелого водорода. Таким образом доказывается наличие обмена.

Кинетическое истолкование формулы равновесия сводится к тому, чтобы на основе соотношений, выражающих собой скорость прямого и обратного процессов как функцию потенциала и других параметров, характеризующих эту систему, найти условия, при которых эти два процесса получают одинаковую скорость. Очевидно, что для решения поставленной задачи необходимо предположить, что скорости катодного и анодного процессов будут зависеть от скачка потенциала на границе. Обозначим F_1 скорость процесса перехода ионов из металла в раствор. Величина F_1 должна быть функцией от потенциала и состава раствора (в нее могут входить и другие величины, но нас это сейчас не интересует). Подобным же образом должна существовать и функция F_2 , которая выражает скорость обратной реакции — перехода ионов из раствора в металл или разряд ионов. Если написать

уравнение $F_1 = F_2$ и если считать в этом уравнении все параметры, кроме потенциала, постоянными, то решение уравнения должно дать равновесное значение потенциала.

В таком общем виде эта трактовка не вызывает никаких сомнений, но она недостаточно конкретна. Чтобы получить конкретное выражение, мы должны ввести какой-то определенный вид этих функций. Надежность вывода в этом случае, конечно, гораздо меньше. В настоящее время наши сведения о природе таких функций еще не очень велики, и функции, приводимые мною, возможно, не для всех электродных процессов правильны. Впрочем, для дальнейшего изложения это не имеет особого значения, так как приводимые здесь выводы должны будут лишь иллюстрировать определенное положение, сохраняющееся и при ином выборе этих функций.

В качестве примера возьмем те функции, которые были использованы в последнее время в теории водородного перенапряжения. Выбор этих функций связан с следующими предположениями. Если мы рассматриваем скорость перехода иона из одной фазы в другую как конечную величину, то к этому процессу можно применить обычные законы химической кинетики и приписать ему известную энергию активации. Тогда скорость процесса будет пропорциональна произведению концентрации реагирующих частиц на экспоненциальную функцию энергии активации с отрицательным знаком.

Существование этой энергии активации может иметь различные причины. Так или иначе оно указывает, что переход иона из одной фазы в другую связан с преодолением некоторого потенциального барьера. Велик он или мал — это сейчас значения не имеет; это имеет значение для некоторых других применений этих функций, но не для рассуждений, которые здесь приводятся. Из очень общих рассуждений следует, что этот потенциальный барьер должен меняться при изменении скачка потенциала. При увеличении потенциала увеличивается и выигрыш энергии при образовании катиона.¹ Обширный материал в области химической кинетики показывает, что если мы имеем ряд аналогичных реакций, то при изменении общей энергии реакции на некоторую величину, энергия активации меняется на некоторое дробное значение этой величины. Не будем касаться вопроса, какова более глубокая причина существования такой закономерности; для рассмотрения данного вопроса это неважно. Можно рассматривать ее как эмпирический факт, установленный на большом материале. Если признать, что энергия активации будет изменяться с потенциалом, то сразу следует, что скорость процесса ионизации при изменении потенциала будет изменяться по такому выражению:

$$F_1 = K_1 \cdot \exp \frac{\alpha_1 \varphi n F}{RT}, \quad (2)$$

где K_1 — некоторая константа, а $\alpha_1 \varphi n F$ — изменение энергии активации, являющееся дробной частью изменения общей энергии реакции на $\varphi n F$ при изменении потенциала на φ .

При разряде ионов показатель будет иметь, конечно, обратный знак, как переход иона происходит в обратном направлении; константа α_2 будет также другая. Очевидно, что в эту формулу должна войти и концентрация ионов c , поскольку она переменная величина. Возьмем простейший случай. Введем концентрацию в первой степени, предположив, что скорость процесса пропорциональна концентрации. В действительности это предположение не всегда правильно. Однако для ориентировки в этом вопросе оно будет вполне достаточно:

$$F_2 = K_2 c \cdot \exp \left(- \frac{\alpha_2 \varphi n F}{RT} \right). \quad (3)$$

¹ Везде знак скачка потенциала я считаю от металла к раствору, а не обратно, как это принимает американская школа.

Такие два выражения можно использовать для трактовки проблемы при том условии, если процесс разряда или образования ионов не является бесконечно быстрым, а требует для своего течения определенного времени. То, что это так, следует, помимо всяких косвенных соображений, также и из непосредственных опытов, поставленных в последнее время. Конечно, при изменении скорости электрохимической реакции мы обычно вынуждены измерять сразу скорость нескольких ее этапов, и скорость реакции в целом можно приписывать тем или другим этапам и соответственно строить различные теории. В некоторых случаях, однако, удается подобрать условия ведения опыта так, чтобы можно было непосредственно измерять скорость одного этапа реакции, например, разряда иона с переходом его в адсорбированный атом. Это удалось сделать для иона водорода в работе, недавно проведенной в Институте им. Карлова В. Эршлером и П. Долиным. Платиновый электрод в определенном интервале потенциалов покрывается адсорбированными атомами водорода; количество этих атомов на единице поверхности платинового электрода зависит от потенциала электрода. По мере увеличения анодной поляризации оно убывает. При потенциале на одну десятую вольта анодное, чем потенциал обратимого водородного электрода, выделение молекулярного водорода практически прекращается; можно показать, что по сравнению с другими процессами оно не играет никакой роли. Если теперь такому электроду сообщить через раствор некоторое количество электричества, то единственная возможная электродная реакция — это разряд ионов водорода с переходом их в адсорбированные атомы. Дальнейшей стадии — образования молекул водорода — здесь не происходит. Далее удастся, применяя ток различной плотности (экспериментально это удобнее сделать, применяя переменный ток различной частоты), показать, что проведение этой реакции требует определенного времени, и измерить скорость этого отдельного процесса.

От формул для прямого и обратного процессов можно перейти к уравнению для равновесного соотношения. Для этого надо взаимно приравнять эти два выражения:

$$K_1 \cdot \exp \frac{\alpha_1 \varphi n F}{RT} = K_2 c \cdot \exp \left(- \frac{\alpha_2 \varphi_0 n F}{RT} \right),$$

или

$$(\alpha_1 + \alpha_2) \varphi_0 = \frac{RT}{nF} \ln c + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_2}{K_1},$$

где φ_0 — равновесный потенциал. Чтобы результат был совместим с требованиями термодинамики, коэффициенты, входящие в это уравнение, должны удовлетворять определенному соотношению: сумма этих констант α_1 и α_2 должна равняться единице. Отсюда следует, что если одна из этих констант является правильной дробью, то и другая должна быть таковой. С известной вероятностью можно предположить, что обе эти величины будут более или менее близки к половине. Хотя это допущение не является необходимым для построения излагаемой теории, но, для того чтобы писать формулы в менее сложном виде, мы примем, что $\alpha_1 = \alpha_2 = 0.5$. Подставляя эти значения коэффициентов в выведенное выше уравнение, получим:

$$\varphi_0 = \frac{RT}{nF} \ln c + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_2}{K_1}.$$

Таким образом, мы вывели основное термодинамическое уравнение электрохимии, исходя из кинетических представлений. В таком виде этот вывод в основном впервые был дан Фольмером.

Отношение констант уравнений скорости прямого и обратного процессов, таким образом, связано с значением равновесного скачка потенциала:

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{1}{c} \cdot \exp \frac{\varphi_0 n F}{RT}.$$

Если теперь в уравнении скорости образования иона (2) коэффициент выразить через второй коэффициент K_2 и равновесный потенциал φ_0 , то можно придать уравнениям (2) и (3) такой вид:

$$F_2 = K_2 c \cdot \exp \left[-\frac{\varphi n F}{2 R T} \right]$$

$$F_1 = K_2 c \cdot \exp \left[-\frac{(2\varphi_0 - \varphi) n F}{2 R T} \right].$$

При $\varphi = \varphi_0$ оба выражения превращаются в

$$K_2 c \cdot \exp \left[-\frac{\varphi_0 n F}{2 R T} \right].$$

Обозначим эту величину через i_0 . Таким образом, скорости катодной и анодной реакций прямого и обратного процессов при равновесии делаются друг другу равными.

Суммарная реакция, которая будет равняться скорости прямой за вычетом скорости обратной реакции, при равновесном значении потенциала φ_0 делается равной нулю. Это и есть определение равновесия. Но скорость каждой из этих реакций не обращается в нуль. В этом и заключается кинетический смысл равновесия; каждая из них делается равной i_0 . Последняя величина не что иное, как скорость обмена, которая может быть непосредственно наблюдаема, если ввести какой-нибудь индикатор.

Сила тока i , которую обычно измеряют по количеству прошедшего электричества, равняется скорости прямого процесса, за вычетом скорости обратного процесса:

$$i = F_2 - F_1 \quad (4)$$

(если мы ограничимся только одной стадией разряда и образования ионов).

Теперь представим себе, что отклонение от равновесного потенциала мало: $\varphi = \varphi_0 + \Delta\varphi$. Тогда экспоненциальные функции мы можем разложить в ряд и ограничиться в этом разложении первыми двумя членами; формула приобретет следующий вид:

$$\begin{aligned} i &= K_2 c \cdot \exp \left[-\frac{(\varphi_0 + \Delta\varphi) n F}{2 R T} \right] - K_2 c \cdot \exp \left[-\frac{(\varphi_0 - \Delta\varphi) n F}{2 R T} \right] \approx \\ &\approx K_2 c \cdot \exp \left(-\frac{\varphi_0 n F}{2 R T} \right) \left[\left(1 - \frac{\Delta\varphi n F}{2 R T} \right) - \left(1 + \frac{\Delta\varphi n F}{2 R T} \right) \right] = \\ &= -K_2 c \cdot \exp \left(-\frac{\varphi_0 n F}{2 R T} \right) \frac{\Delta\varphi n F}{R T} = -\frac{i_0 \Delta\varphi n F}{R T}. \end{aligned} \quad (5)$$

Скорость электродной реакции будет, таким образом, пропорциональна отклонению от равновесного потенциала. Линейное соотношение между поляризацией и силой тока для малых отклонений от равновесных потенциалов, которое вытекает из изложенной теории, не связано с специальным выбором функций F_1 и F_2 , а получилось бы и при другом их виде. Это линейное соотношение имеет очень существенное значение и наблюдается на большом количестве электродных реакций, в частности и при реакции выделения металла из раствора или растворения металла под действием тока, как показал впервые Гекстра, и при реакции разряда ионов водорода и ионизации водорода, как это было показано Фольмером и его сотрудниками. Из (5) следует:

$$\Delta\varphi = -\frac{R T}{n F} \frac{i}{i_0}.$$

Обычно этот сдвиг потенциала, взятый с отрицательным знаком, называется перенапряжением и обозначается буквой η . Можно, следовательно, написать:

$$\eta = \frac{R T}{n F} \frac{i}{i_0}.$$

Из этой формулы видно значение тока обмена.¹ Сдвиг потенциала под влиянием постоянного тока по сравнению с равновесным потенциалом тем меньше, чем больше ток обмена. Если бы ток обмена был равен нулю, то электроды сделались бы бесконечно поляризуемыми, следовательно, устойчивость скачка потенциала, которая вообще является условием для его измеримости, связана с существованием тока обмена. Если бы мы предположили, что для данного электрода обмена не существует, то отсюда мы пришли бы к выводу, что потенциал этого электрода не доступен наблюдению. При измерении он сколь угодно сильно сдвигался бы под влиянием сколь угодно малого тока. Дальше этот вывод будет несколько уточнен. Он нуждается в некотором ограничении, к которому мы позже вернемся, но которое не изменяет его практического значения.

Перейдем теперь к другому важному соотношению, которое получается, если считать отклонение от равновесного скачка потенциала не малой, а большой величиной. Если принять, что величина $\varphi - \varphi_0$ по сравнению с $\frac{RT}{nF}$ велика по абсолютному значению, то можно одним из членов уравнения (4) пренебречь по сравнению с другим, так как у показателей степени разные знаки, и тогда эта формула превращается в одночленное выражение. Если мы имеем отрицательную поляризацию (разряд иона), то останется у нас первый член

$$i = K_2 c \cdot \exp \left(-\frac{\varphi n F}{2 R T} \right),$$

а для анодной поляризации — второй член.

В первом случае получим обычную формулу для водородного перенапряжения, т. е. закономерность, связывающую катодный потенциал со скоростью разряда иона водорода. Если эту формулу прологарифмировать и ввести, вместо величины потенциала, величину перенапряжения, то она приобретает следующий вид:

$$\eta = \frac{2RT}{F} \ln i + K'. \quad (6)$$

Специальный вид этой формулы связан, конечно, с представлениями, идущими дальше тех, которыми мы до сих пор пользовались. При выводе ее мы должны предположить, что другого явления, ограничивающего скорость процесса перехода иона в молекулу водорода, не существует, поскольку мы ограничились рассмотрением только одной стадии этого процесса, а именно разряда иона водорода. Поэтому вопрос о применимости этой формулы выходит несколько за рамки тех рассуждений, которые приводились, и детально мы его рассматривать не будем. Формула была приведена потому, что она нам понадобится для некоторых дальнейших рассуждений, однако только в полуколичественном виде. Фактически, по крайней мере для ряда электродов, как ртуть и свинец, эта формула оправдывается в чрезвычайно больших интервалах силы тока. В частности, можно менять силу тока для ртутного электрода в интервале от 10^{-9} до 10^{-1} А/см², и формула остается правильной.

Вопросы теории водородного перенапряжения представляют большой интерес, но они выходят из рамок этого сообщения. Я хотел бы только

¹ Для одновалентного иона водорода $\eta = \frac{RT}{F} \frac{i}{i_0}$. Соотношения между водородным перенапряжением и величиной тока обмена были изучены в последнее время Хориучи и его сотрудниками и Левиной в Институте им. Карпова. Хориучи показал, что при другом механизме возникновения перенапряжения при выделении водорода коэффициент $\frac{RT}{F}$ нужно заменить на $\frac{RT}{2F}$. Подробнее эти вопросы разработаны в работе Долина, Эршлера и Фрумкина (ЖФХ, в печати).

обратить внимание на то, что мы можем перенапряжение выразить в виде кривой, как функцию от логарифма силы тока. В этом случае мы получаем прямую с коэффициентом наклона равным $\frac{2RT}{F}$. Если же от натуральных логарифмов перейти к десятичным, то этот коэффициент надо еще разделить на $\lg e$. Тогда коэффициент наклона будет равен 0.116 (для комнатной температуры). Нужно сказать, однако, что имеются случаи даже для таких электродов, как ртуть и свинец, когда наблюдаются отклонения от линейного хода перенапряжения в зависимости от логарифма силы тока. Как показывает опыт, эти отклонения связаны с наличием тех или иных адсорбционных процессов на поверхности металла. Если в растворе серной кислоты добавлены ионы иода, то получается кривая перенапряжения, которая имеет более сложный вид [2]. Кривая состоит из двух ветвей: верхняя часть кривой, относящаяся к большим плотностям тока, совпадает с кривой, полученной в растворе серной кислоты без добавления ионов иода, а часть, полученная при малых плотностях тока, изогнута, что соответствует понижению перенапряжения. Из ряда соображений следует, что это снижение связано с адсорбцией ионов иода. Две области кривой перенапряжения отличаются друг от друга тем, что в верхней части, где поверхность заряжена более отрицательно, ионы иода не адсорбируются, а в нижней части они адсорбируются и этот адсорбционный процесс меняет структуру ионного двойного слоя.

Соотношения между скоростью электродного процесса и величиной электродных потенциалов, подобные (6), встречаются в электрохимии во всех тех случаях, где наблюдаются медленные электродные реакции, медленность которых зависит от их собственного течения, а не от наложения процессов диффузии, дающих кривые совершенно другого типа.

Имеются электродные процессы, протекающие настолько быстро, что, при наблюдении суммарной реакции, например, выделения иона цинка на ртутном катоде с образованием амальгамы цинка, мы не можем проследить зависимости потенциала от скорости разряда. Сам переход иона в атом происходит настолько быстро, что кинетика этого процесса затушевывается кинетикой подачи ионов к электроду. И поляризационные явления, которые мы наблюдаем в этом случае, конечно, ни в коей степени не выражаются приведенным выше соотношением. Отсюда, однако, совершенно не следует, что сам процесс разряда иона цинка в атом цинка не подчиняется этому уравнению: по сравнению с диффузией ионов цинка он протекает столь быстро, что мы не можем наблюдать его истинной кинетики.

В тех случаях, когда процесс разряда иона металла протекает медленно, как это имеет место для металлов группы железа, наблюдаются логарифмические зависимости потенциала от плотности тока. При этом положение кривой и величина коэффициента наклона кривой могут отличаться от того, что получается при разряде иона водорода.

Мне кажется, я достаточно пояснил, каким образом значение равновесного электродного потенциала поддерживается за счет баланса двух реакций, протекающих в противоположных направлениях. Но мы не получили бы правильной картины условий, имеющих место на границе между металлом и раствором, если бы не обратили внимания на вопрос о том, как осуществляется скачок потенциала. До сих пор он нами совершенно не рассматривался. В действительности существование скачка потенциала предполагает какое-то пространственное разделение зарядов, и поэтому для того, чтобы понять явления, происходящие на границе металл|раствор, мы должны учесть строение электрического поля, распределение зарядов, имеющееся на этой границе, т. е. строение двойного электрического слоя.

Если исходить из кинетических представлений, то удобнее всего предположить, что вначале на электроде не будет равновесного потенциала,

например, вообще не будет никакого скачка потенциала. Тогда, как мы видели, процессы обратной и прямой реакции не будут уравнивать друг друга, т. е. в одну сторону будет происходить больший переход вещества, чем в другую. Допустим, что будет больше разряжаться катионов, чем образовываться. Тогда на поверхности металла будут скапливаться положительные заряды, которые притянут из раствора отрицательные ионы, и образуется двойной слой, возникновение которого, следовательно, тесно связано с наличием этих процессов. Но, конечно, из этого рассуждения еще ничего нельзя сказать о строении образующегося двойного слоя.

Этот вопрос был предметом многочисленных экспериментальных исследований, и в последнее время удалось получить довольно полную картину строения двойного слоя, по крайней мере для некоторых металлических электродов. Совершенно ясно, что особенно удобно было вести эти исследования на поверхности ртутного электрода, благодаря широкой возможности получения поверхности ртути в чистом состоянии.

Двойной слой можно себе представить таким образом. На поверхности металла мы имеем заряды вследствие избытка или недостатка электронов. Эти заряды притягивают из раствора ионы противоположного знака. Образующийся двойной слой имеет определенную емкость. Емкость эта будет зависеть от того, насколько близко ионы подходят к поверхности электрода. Опыты и теория приводят к выводу, что расположение этих ионов зависит от концентрации раствора. Можно считать, что в растворе, порядка однонормального, ионы расположены максимально близко к поверхности, т. е. что скачок потенциала практически сосредоточен в слое, толщина которого равняется радиусу иона. По мере разбавления раствора слой делается более диффузным, часть ионов отходит от поверхности и оказывается на большем расстоянии от поверхности металла. В настоящее время имеются количественные формулы, которые дают диффузность как функцию от концентрации, и экспериментальный материал, позволяющий эти формулы проверить на опыте [3].

При изменении потенциала, например, от положительного к более отрицательному, количество зарядов на поверхности будет изменяться: сначала число положительных зарядов будет падать, потом мы придем к такому состоянию поверхности, при котором она не несет ионного двойного слоя, и, наконец, получим двойной слой с обратным знаком. Наличие двойного слоя очень существенно для истолкования свойств скачка потенциала на границе металл|раствор. Учитывая его, можно внести некоторые коррективы в те выводы, которые мы сделали.

Мы раньше нашли, что если мы не имеем реакции обмена, то сколь угодно малый ток может сколь угодно сильно изменить скачок потенциала. Этот вывод правилен, но вопрос в том, сколько для этого нужно времени. Если пропускать такой ток бесконечно долго, то в отсутствие реакции обмена потенциал будет все больше и больше сдвигаться. Но если мы будем пропускать ток конечное время, минуты или часы, то некоторые ограничения в этот вывод вносятся наличием двойного слоя, потому что для изменения скачка потенциала нужно изменить заряд двойного слоя, а для этого на поверхности необходимо сообщить некоторое количество электричества. Поэтому, не учитывая существования двойного слоя, легко притти к ряду неправильных выводов.

Можно привести один хорошо известный всем электрохимикам пример. В электрохимической литературе часто дискутируется следующая проблема. Формула Нернста связывает скачок потенциала с логарифмом концентрации ионов. Ставится вопрос, что же произойдет, если концентрация этих ионов будет равной нулю, — и приходят к выводу, что здесь имеет место какое-то ограничение применения этой теории, ибо в данном случае эта формула дает отрицательное бесконечно большое значение потенциала.

Нет надобности говорить о том, в какой мере этот вывод доступен проверке, потому что концентрацию нельзя сделать равной нулю. Например, следы кислорода, от которых освободиться практически невозможно, являются источником образования ионов из металла электрода. Во всяком случае из этого рассуждения следовало бы, что путем прогрессивной очистки раствора от ионов мы могли бы получать растворы (в особенности щелочные, где выделение водорода задержано), в которых будут создаваться все более и более отрицательные скачки потенциала, скажем, на ртути.

В действительности, опыт противоречит этому выводу. Эти рассуждения неправильны потому, что они не учитывают необходимости образования двойного слоя для возникновения скачка потенциала. Как я уже говорил, в формуле Нернста концентрация относится не к начальному, а к конечному состоянию раствора. Предположим, что в раствор, где действительно нет ионов ртути, мы вносим металлическую ртуть. Ртуть примет некоторый отрицательный потенциал. При этом на поверхности ртути должны появиться отрицательные заряды за счет перехода ионов ртути из металла в прилегающую к раствору обкладку двойного слоя. Имеющиеся в растворе в большом количестве катионы, например, калия, вскоре заместят ионы ртути в двойном слое, которые перейдут в раствор. Значит, если начальная концентрация равнялась нулю, то конечная концентрация, связанная с самим процессом возникновения скачка потенциала, не будет равна нулю. Понятно, что эта концентрация будет не очень велика, потому что количество ионов в двойном слое невелико, но все же концентрация будет иметь определенное значение.

Очень легко сообразить, какой потенциал должен получиться в равновесии, и показать, что он совсем не равен минус бесконечности. Если мы рассчитаем равновесное значение концентрации ртути, соответствующее отсутствию зарядов на поверхности, то найдем, что оно настолько мало, что содержание ионов в нескольких куб. сантиметрах раствора при этих потенциалах мало по сравнению с тем, которое нужно для того, чтобы зарядить кв. сантиметр поверхности электрода на несколько сотых вольта.

Отсюда следует, что если мы введем ртуть в раствор, не содержащий ионов ртути, то переход ионов сможет произойти только в ничтожном масштабе, потому что, как только на электроде появится очень слабый отрицательный заряд, концентрация, возникающая в растворе, обеспечит равновесие с этим отрицательным зарядом и никакого дальнейшего заряжения поверхности не произойдет. Иначе говоря, при этих условиях при соприкосновении ртути с раствором, в котором нет ионов ртути, получается потенциал, который почти точно соответствует нулю заряда поверхности. Это действительно наблюдается на опыте. Если мы хорошо удалим кислород из разбавленного раствора и внутри этого раствора выдавим свежую капельку ртути, то опыт показывает, что ртуть приобретает потенциал относительно каломельного электрода — 0.52 V , как раз соответствующий точке нулевого заряда ртути, положение которой можно определить разными способами, например, по положению максимума на кривой поверхностного натяжения.

Отсюда видно, какое значение для устойчивости скачков потенциала имеет наличие в двойном слое зарядов. Оно является определенным образом стабилизирующим фактором. Представим себе, что после образования такой поверхности ртути мы хотим сдвинуть ее потенциал. Так как ионов ртути в растворе практически нет, то, как мы выше выяснили, обмена, который стабилизировал бы скачок потенциала, здесь не имеется, но все же, если мы захотим сдвинуть скачок потенциала, нужно будет затратить конечное количество электричества для того, чтобы получить эквивалентное количество новых ионов на поверхности электрода. Поэтому сколь угодно малый ток действительно может сообщить электроду потенциал, но он может

его сообщить только через бесконечное время, что практически не имеет значения. И если мы захотим разобрать вопрос о токе, который сообщает новое значение потенциалу в какой-то разумный промежуток времени, то тогда уже будет идти речь не о любом сколь-угодно малом значении, а об определенном, хотя, может быть, и малом значении. Легко вычислить, какая величина тока нужна для того, чтобы зарядить электрод в конечное время.

Пусть мы хотим изменить потенциал на один милливольт в минуту. Если мы имеем изменение потенциала такой величины, то, с одной стороны, мы такой потенциал можем рассматривать как достаточно устойчивый, чтобы быть измеренным обычными электрохимическими способами; с другой стороны, если мы хотим сдвинуть потенциал, то мы можем, пропуская ток достаточное число часов, практически сдвинуть его на несколько десятых вольта. При более медленных темпах движения практически уже нельзя говорить, что можно сообщить электроду любое значение потенциала. Исходя из такой нормы — милливольт в минуту, — легко подсчитать соответствующую силу тока.

Емкость отрицательно заряженной поверхности, как известно, равняется $20 \mu\text{F}$ на 1 см^2 поверхности электрода. Если из этого значения емкости высчитать интересующую нас силу тока, то оказывается, что она равняется $3 \cdot 10^{-10} \text{ А/см}^2$. Отсюда мы видим, что практически, для того чтобы получить устойчивый потенциал, нужно, чтобы реакция обмена давала ток, который был бы значительно больше, чем $3 \cdot 10^{-10} \text{ А/см}^2$, например, равнялся бы 10^{-9} — 10^{-8} А/см^2 .

Если эти токи обмена будут малы (меньше $3 \cdot 10^{-10} \text{ А/см}^2$), то мы получим неустойчивый потенциал, который можно сдвинуть на любое новое значение, и ток обмена не сможет вернуть его к первоначальной величине с достаточной скоростью. Таким образом, те потенциалы, которые мы рассматриваем как обычно устойчивые, это те потенциалы, которые поддерживаются реакцией обмена, скорость которой должна лежать выше известного предела.

Нужно сказать, что не для всех электродов значение емкости такое, как для ртутного. Так, значение емкости платинового электрода в определенном интервале потенциалов гораздо больше, примерно в 50 или 100 раз. Чтобы на таком электроде поддерживался устойчивый потенциал, нужно, чтобы скорость реакции обмена также была соответственно больше, скажем, порядка 10^{-7} А/см^2 .

Эти рассуждения могут показаться несколько оторванными от реальных фактов, потому что мы привыкли всегда иметь дело с электродами, удовлетворяющими условиям устойчивости. Всякий электрод, с которым мы проводим измерения, выбирается по возможности так, чтобы, если мы немного сдвинем его потенциал, он скоро вернулся бы к своему первоначальному значению.

Но можно без особенного труда построить электрод, обладающий противоположными свойствами, если выбрать условия так, чтобы на поверхности его скорость реакции между металлом и раствором была достаточно мала. Если взять обычный платиновый электрод, применяемый для измерения водородного потенциала, и удалить избыточный водород азотом, так, чтобы в систему не попадал кислород, затем анодной поляризацией сдвинуть потенциал так, чтобы покинуть водородную область, но не дойти до кислородной области, то мы получим поверхность платины, на которой не происходит никакой электродной реакции, протекающей с заметной скоростью; как водорода, так и кислорода будет слишком мало, платина в состоянии иона при этих условиях с заметной скоростью не переходит.

Такой электрод ведет себя следующим образом [4]. Если его отполяризовать до определенного значения потенциала, то этот потенциал и будет

сохраняться после перерыва тока. Можно ему дать любой потенциал, конечно, не выходя из того интервала, который удовлетворяет предъявленным требованиям, и электрод будет неопределенное время сохранять то значение потенциала, которое ему навязали. Такой электрод, согласно терминологии, предложенной еще Планком, ведет себя, как вполне поляризуемый. Это известная противоположность тем неполяризуемым электродам, которые мы стараемся реализовать при обычных измерениях электродного потенциала.

Из этих соображений видно, что лежит в основе существования обычных доступных измерению более или менее устойчивых скачков потенциала, с которыми мы имеем дело на практике. С одной стороны, взаимная компенсация двух процессов, которая фиксирует значение скачка потенциала, и с другой стороны — существование двойного слоя, который осуществляет этот скачок потенциала на границе и также до некоторой степени его стабилизирует.

При изложении теории двойного слоя я не касался различных осложнений, в действительности наблюдаемых при возникновении скачка потенциала. Я не могу изложить это здесь достаточно подробно, но все же упомяну об этом. В действительности скачок потенциала осуществляется не только благодаря наличию простого ионного двойного слоя, но и благодаря ряду других факторов, проявляющихся на границе металла и раствора. Это может быть адсорбция ионов, адсорбция дипольных молекул и для ряда металлов — образование слоев адсорбированного атомарного водорода, кислорода, а также и других веществ, например, хлора и других галогенов. Все эти процессы играют роль в общем явлении потенциалообразования, ибо возникающие при этом химические связи, как и адсорбция ионов и молекул, приводят к возникновению дополнительных скачков потенциала, которые входят в суммарный скачок потенциала, величина которого определяется соответственно требованиям термодинамики.

То суммарное значение потенциала, которое мы фиксируем, исходя из требований термодинамики при наличии равновесия между обеими фазами, конечно, ни в какой мере от этих адсорбционных явлений не зависит. Сам же механизм установления этого потенциала и кинетика реакций, создающих скачок потенциала, естественно в большой мере определяются наличием тех или других структур в поверхностном слое. Совсем грубо мы можем представить себе, например, что на поверхности металла мы имеем просто пленку масла, которая задерживает переход ионов из одной фазы в другую и вызывает такое повышение энергетического барьера, при котором кинетика как прямого, так и обратного процесса очень сильно замедляется. Равновесный скачок потенциала, как это явствует из элементарной термодинамики, не может от этого измениться. Если же условия равновесия не осуществимы, то мы можем прямо наблюдать влияние адсорбционных явлений на величину скачка потенциала.

Если опыт с каплей ртути в растворе, не содержащем ионов ртути, вести в растворе, к которому добавлен амиловый спирт, то ртуть, благодаря адсорбции молекул спирта, примет иной потенциал.

Как показывает опыт, в этих условиях ртуть примет потенциал не -0.52 V, а -0.2 V. Но если бы тот и другой опыт провести в растворе, где имеется сравнительно большая концентрация ионов ртути и скачок потенциала может поддерживаться реакцией обмена ионов между серединой металла и серединой раствора, то наличие амилового спирта не будет иметь значения для суммарного скачка потенциала, хотя структура двойного слоя и будет, вообще говоря, различной, в зависимости от того, присутствует ли амиловый спирт в растворе, или нет. Это обстоятельство нужно иметь в виду, пользуясь термином «адсорбционный потенциал», который применяют часто и не всегда правильно.

Само явление адсорбции не может определять значение равновесного потенциала. Процесс адсорбции амилового спирта может происходить на поверхности, которая несет различные заряды, в частности не несет никакого заряда. В зависимости от величины заряда суммарный скачок потенциала после этого адсорбционного процесса может иметь различные значения. Они будут фиксированы только тогда, когда мы определим условия равновесия между обеими фазами путем осуществления реакции обмена.

Таким образом, нельзя рассматривать адсорбционные потенциалы как нечто эквивалентное тем равновесным потенциалам, которые требуются в электрохимии и величина которых поддерживается термодинамическими свойствами фаз в условиях равновесия.

Обратимся теперь к явлениям, наблюдаемым в условиях, когда равновесие между обеими фазами не только не осуществлено, но и невозможно. Например, если мы имеем неблагородный металл, погруженный в раствор кислоты, то мы не можем добиться равновесного, а только стационарного состояния в том смысле, что в определенных условиях будет сохраняться стабильное значение скачка потенциала. Если мы достигнем постоянства значения скачка потенциала, то это будет означать, что число зарядов, которые раствором и металлом теряются или приобретаются, компенсируют друг друга, но равновесия при этом мы не получим, ибо часть металла будет переходить в раствор, увеличивая концентрацию соли металла, а часть ионов водорода будет теряться, превращаясь в молекулярный водород. У нас будет осуществляться баланс зарядов, но не будет осуществляться баланс вещества. Изложенные общие принципы остаются в силе в том смысле, что если мы наблюдаем какой-то устойчивый скачок потенциала, то это значит, что число положительных зарядов, которое металл теряет в единицу времени, и число зарядов, которое он приобретает, друг другу равны. Если этой компенсации не будет, то все время потенциал и число зарядов двойного слоя будут меняться. Если обмен зарядами будет очень замедлен, например, если он будет меньше 10^{-9} А/см², то потенциал окажется неустойчивым.

Таким образом, можно считать, что если в системе имеется устойчивый скачок потенциала, то такая компенсация осуществлена, т. е. количества ионов, теряемые и приобретаемые металлом в единицу времени, равны между собой и не слишком малы. Мы можем это выразить в виде таких же формул, как мы это сделали для более простого случая. Там мы имели функцию F_1 , выражавшую скорость образования ионов, и функцию F_2 , выражавшую скорость разряда этих ионов. Теперь мы отнесем величины F_1 и F_2 к металлу и введем третью величину — скорость разряда ионов водорода, которую обозначим через F_3 . Условие постоянства скачка потенциала будет выражаться уравнением:

$$F_1 = F_2 + F_3. \quad (7)$$

Какие из этого можно сделать основные выводы относительно величины скачка потенциала в этих неравновесных условиях? Необходимо подчеркнуть, что я здесь все время оперирую с однородными участками поверхности металла, рассматривая условия равновесия в пределах такого однородного участка. Дальше я вернусь специально к рассмотрению этого допущения. На этих однородных участках поверхности металла мы имеем, таким образом, три процесса, между скоростями которых должно быть осуществлено соотношение (7). Тут может быть один очень простой случай, который, повидимому, довольно часто приходится встречать. Мы знаем по исследованию поляризуемости электродов, что для ряда металлов скорость процессов, при которых образуются или исчезают ионы металлов, велика по сравнению со скоростью разряда ионов водорода. Так, в случае

свинца или амальгамы цинка это условие будет наверно реализовано, ибо поляризуемость этих электродов очень мала, а выделение водорода на свинце и ртути связано с большим перенапряжением.

При этих условиях в нашем уравнении можно пренебречь величиной F_3 по сравнению с F_1 и F_2 , т. е. потенциал, устанавливающийся на электроде, не зависит от процесса растворения металла, а будет таким же, как если бы при той же концентрации ионов металла в растворе не происходило его растворения. Потенциал будет устанавливаться в зависимости от концентрации ионов металла по обычным равновесным формулам.

С другой стороны, если этот потенциал фиксировать, то скорость третьей реакции F_3 нам тоже будет известна, так как для водорода мы ввели общее соотношение, связывающее скорость его выделения с потенциалом поверхности металла. Таким образом, для этого частного случая вся проблема будет решена во всех ее деталях. В настоящее время у нас имеется несколько примеров, где эти условия, повидимому, реализованы. Впервые на основе таких представлений была истолкована мною кинетика разложения амальгамы натрия [5]. Другим примером может служить растворение амальгамы цинка в разбавленной серной кислоте. Этот случай был исследован в работе Вагнера и Трауда [6]. Ими было показано, что выделение водорода на поверхности амальгамы цинка как раз соответствует, по кривой перенапряжения водорода на ртути, потенциалу, приобретаемому амальгамой цинка в данном растворе. Чтобы фиксировать определенное значение потенциала, в раствор специально вводились заранее ионы цинка. Потенциал этот с известной точностью действительно был равновесным потенциалом цинка при данной концентрации его ионов.

Другой такой случай был недавно осуществлен в работе, сделанной Я. Колотыркиным, и относится к растворению свинца в серной кислоте.

Такой механизм выделения водорода совершенно обязателен для всех случаев, когда металл сам по себе дает настолько значительный обмен ионами с раствором, или скорость разряда ионов водорода на этом металле настолько мала, что в присутствии кислоты устанавливается практически такой же потенциал, как и в отсутствие кислоты при той же концентрации ионов металла.

Таким образом, выделение водорода на однородной поверхности металла не может не идти с совершенно определенной скоростью, конечно, при условии, что равновесный потенциал металла отрицательнее потенциала равновесного водородного электрода в том же растворе кислоты и при данном давлении водорода.

Я специально обращаю внимание на эту формулировку, потому что Пальмаером было выдвинуто утверждение, согласно которому на однородной поверхности металла по причинам, остающимся неясными, вообще не может происходить растворения металла. Я бы хотел подчеркнуть тут и противопоставить диаметрально противоположное утверждение, а именно: если металл сам по себе дает какое-то устойчивое значение потенциала, т. е. имеет место достаточная скорость обмена ионов между металлом и раствором, так что обеспечивается устойчивость скачка потенциала, то, каково бы ни было значение перенапряжения водорода на этом металле, выделение водорода должно происходить на любой точке его поверхности.

Если перенапряжение водорода велико, то этот процесс может протекать так медленно, что наблюдение его потребует специальных вспомогательных средств, но это уже вопрос экспериментальной техники. Принципиальная же возможность этого процесса определяется приведенными выше, совершенно элементарными соображениями. Конечно, выделение водорода ни в какой мере не обозначает обязательного выделения пузырьков водорода, так как скорость этого процесса во многих случаях будет настолько мала, что

никаких пузырьков не получится и по образованию пузырьков об этом процессе нельзя будет судить.

В области изучения механизма выделения водорода имеется очень много выводов, связанных с визуальным методом наблюдения над образованием пузырьков и, вообще говоря, неправильных. Так, очень часто встречаются утверждения, что водород выделяется преимущественно на особых точках электродов, в углублениях и т. д. Измерение перенапряжения не подтверждает этих выводов. Если мы имеем два возможно чистых образца металла, один с гладкой, другой с возможно разрыхленной поверхностью, и сравниваем перенапряжение водорода, относя силу тока к истинной поверхности, которую можно определить по емкости двойного слоя, то, как это было показано, например, для свинца Кабановым [7], перенапряжение не обнаруживает существенных различий.

Вывод этот, быть может, в других случаях нуждается в ограничениях, но все же несомненно, что специфическое влияние рельефа поверхности на величину перенапряжения гораздо меньше, чем это обычно предполагается. Образование же пузырьков водорода действительно очень часто наблюдается только в очень немногих точках поверхности. Не нужно, однако, думать, что водород выделяется только в этих точках. Выделяется он во всех точках, но диффундирует в растворенном состоянии к тем точкам, где вследствие худшего смачивания легче происходит образование пузырьков.

В этом рассуждении нужно было бы еще обратить внимание на одно обстоятельство. Конечно, при выделении водорода, если скорость образования ионов металла мала, величиной F_3 уже нельзя пренебречь по сравнению с F_2 , электрод будет поляризовываться в положительную сторону, и потенциал, равновесный в отсутствие выделения водорода, может перестать быть равновесным при выделении его. Однако этот сдвиг, вероятно, не очень велик для большинства металлов. Так, если поместить цинк или кадмий в разбавленные растворы кислоты, первоначально не содержащие ионов этих металлов, то устанавливается потенциал, соответствующий концентрации ионов металла порядка 10^{-3} — $10^{-4}N$ [8]. В таком случае скорость выделения водорода не могла быть заметно снижена благодаря сдвигу потенциала в положительную сторону.

В других случаях, когда происходит очень медленный обмен ионов между металлом и раствором, в котором первоначальная концентрация ионов металла мала, можно получить иные результаты. Рассмотрим крайний случай, когда можно пренебречь величиной F_2 по сравнению с F_3 . Примером может служить, вероятно, поведение никеля, относительно которого известно, что реакция образования и исчезновения его ионов протекает медленно. Внесем никелевый электрод в насыщенный водородом раствор кислоты, в котором ионов никеля первоначально нет. Принимая во внимание малую концентрацию ионов никеля и медленность их разряда, скоростью реакции разряда ионов никеля можно будет пренебречь; разряжаться будут практически только ионы водорода. Потенциал, устанавливающийся на никелевом электроде, будет результатом компенсации реакции образования ионов никеля и разряда ионов водорода; в отличие от потенциала, принимаемого в кислоте свинцом, потенциал этот будет крайне неравновесным. При достаточной концентрации кислоты устанавливается потенциал, который даже значительно положительнее нормального потенциала никелевого электрода.

Этот неравновесный потенциал никеля меняется от концентрации ионов водорода приблизительно так же, как водородный потенциал, в довольно широком интервале концентрации ионов водорода. Легко показать, что объяснить эти потенциалы, трактуя их как равновесные по отношению к ионам никеля, никак нельзя.

Полной, законченной теории этих потенциалов, однако, до сих пор еще нет. Во всяком случае, потенциалы, устанавливающиеся в такой системе, должны быть очень чувствительны к изменению скорости растворения металла. А скорость растворения металла, несомненно, очень сильно зависит от структуры его поверхности, ибо краевые атомы кристаллов металла, мало связанные с его основной решеткой, легче растворяются, чем находящиеся в середине граней, и т. д. Поэтому растворение металла может происходить не во всех точках, где происходит выделение водорода, а потенциалы, в отличие от ранее рассмотренных нами, могут сильно зависеть от структуры поверхности и от протекающих на ней адсорбционных процессов.

До сих пор мы предполагали, что каждый из процессов F_1 , F_2 и F_3 идет статистически независимо от других. Взаимодействие их определяется лишь тем, что все эти процессы меняют число зарядов на поверхности и влияют таким образом на установление скачка потенциала, величина которого и фиксирует скорость каждого процесса. Такая трактовка суммарной реакции, при которой она разлагается на ряд отдельных частных реакций, связанных между собой лишь величиной общего им всем потенциала, обычно называется «электрохимической». Хотя мы ею и пользовались все время, все же нужно подчеркнуть, что она не единственно возможная. Можно было бы, например, предположить, что растворение атома металла облегчается, если одновременно в непосредственной близости растворяющегося атома происходит разряд иона водорода, благодаря тому, что избыточная энергия, имеющаяся в разряженном атоме водорода, может быть использована для снижения энергии активации выпрывания атома металла из решетки.

Предполагаемое взаимное влияние двух реакций можно формулировать и иным путем; во всяком случае в этих условиях суммарную реакцию растворения металлов уже нельзя будет разложить на независимые частные реакции и скорость ее нельзя будет определить из измерений, проведенных при других потенциалах над каждой реакцией в отдельности. Имеющийся экспериментальный материал не позволяет, по моему мнению, пока выяснить, встречается ли такой механизм, который можно было бы назвать «химическим» при растворении металлов в водных растворах кислот; возможность его, однако, не исключена, тем более, что он являлся бы естественным переходом к взаимодействию металлов с кислотами в недиссоциирующих растворителях.

Исключительно большое значение для определения величины неравновесных потенциалов металлов и скорости их растворения в кислотах имеет во многих случаях образование на поверхности окисных пленок; в настоящей статье я вынужден, однако, ограничиться теми случаями, когда такие пленки отсутствуют.

Я хочу сказать еще несколько слов о явлении, часто рассматриваемом в коррозионной литературе, о так называемом дифференц-эффекте. Под дифференц-эффектом (положительным) подразумевается уменьшение выделения водорода при анодной поляризации металла. Это явление может быть объяснено с точки зрения теории локальных элементов, но я мог бы указать, что с точки зрения нашей схемы для однородной поверхности, где скорость выделения водорода трактуется как функция от потенциала поверхности, объяснение дифференц-эффекта вытекает само собой, так как если металл делается более положительным, то скорость выделения водорода должна обязательно понизиться.

Любопытно рассмотреть, что получится, если применить формулу Страуманиса [9] к дифференц-эффекту в такой трактовке этого явления. Страуманис вывел из теории локальных элементов формулу (8), в которой из величины дифференц-эффекта определяется величина пере-

напряжения на катодах локальных элементов. Формула Страуманиса имеет вид:

$$\eta = \frac{\varphi_2 v_1 + \varphi_1 v_2}{v_1 - v_2}, \quad (8)$$

где η — искомое перенапряжение, v_1 и v_2 — скорости выделения водорода без поляризации и при наличии таковой, φ_1 и φ_2 — соответствующие значения потенциала металла (знак потенциала обратный нашему). Если вычислить значение правой части уравнения (8) для однородного металла, то можно положить, согласно уравнению (6),

$$\varphi = \frac{2RT}{F} \ln v + a,$$

отсюда

$$\frac{\varphi_2 v_1 - \varphi_1 v_2}{v_1 - v_2} = \frac{2RT}{F} \left(\frac{v_1 \ln v_2 - v_2 \ln v_1}{v_1 - v_2} \right) + a.$$

Если величина $v_1 - v_2$ мала по сравнению с v_1 , то это выражение превращается в

$$\frac{2RT}{F} \ln v_1 + a - \frac{2RT}{F} = \varphi_1 - \frac{2RT}{F}.$$

Таким образом, величина $\varphi_1 - \eta$, которую Страуманис истолковывает как падение потенциала в цепи микроэлемента, оказывается в пределе, так сказать, принудительно равной $\frac{2RT}{F}$, т. е. 50 mV. В работе Страуманиса приводится таблица, в которой величина эта вычисляется для разной силы тока анодной поляризации I . Для значений I , равных 9.6, 20.8, 40 и 73.5 mA, величина $\varphi_1 - \eta$ оказывается соответственно равной 38, 29, 25 и 19 mV. Если экстраполировать эти данные согласно нашему условию малости величины $v_1 - v_2$ на значение $I = 0$, то, в пределах точности экстраполяции, получим как раз вычисленную нами величину 50 mV. Отсюда видно, с какой осторожностью нужно подходить к результатам расчетов Страуманиса.

В заключение я хочу перейти к рассмотрению поведения металлов с неоднородной поверхностью, чтобы вывести соотношение между соображениями, изложенными выше, и теорией локальных элементов.

До сих пор мы все время рассматривали поверхность металла как однородную и если даже допускали, что растворение идет неодинаково во всех точках, то это не имело существенного значения для полученных выводов. Предположим теперь, что поверхность неоднородна, т. е. что на некоторых участках перенапряжение понижено. Тогда естественно, что реакция выделения водорода будет здесь идти быстрее. Эти участки будут получать больше положительных зарядов, и для того чтобы компенсировать этот эффект, металлы в целом должны получать где-то больше отрицательных зарядов. Удивительное свойство металлической проводимости заключается в том, что эта компенсация зарядов не должна непременно происходить на одном и том же участке, а может осуществляться на разных участках. Это обстоятельство играет существенную роль во всех процессах, где принимают участие металлы.

Если на одном участке перенапряжение ниже, чем на другом, то не только на первом участке выделения водорода будет идти быстрее. Существенно также то, что там, где перенапряжение выше, потенциал сдвинется в положительную сторону, и выделения водорода замедлится по сравнению с тем, какое было бы в отсутствие участка с низким перенапряжением, а растворение металла ускорится. Таким образом, появление такого участка с пониженным перенапряжением не только вызывает более быстрое про-

течение реакции выделения водорода на этом участке, но и диспропорцию между катодным и анодным процессом на прежнем участке, которой раньше не существовало.

Если мы действительно имеем такого рода неоднородности, мы, конечно, полностью должны вернуться к представлениям, которыми оперирует теория локальных элементов. Ни одним из сделанных выше выводов это не опорачивается. Но теория локальных элементов в том виде, в каком она была использована Пальмаером, конечно, не учитывает действительного механизма течения электродных процессов. Всем хорошо известная формула

$$\varphi = \frac{z}{C} \left(\frac{RT}{nF} \ln \frac{P_1}{p_1} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_2}{p_2} - \eta \right), \quad (9)$$

связывающая скорость коррозии с электродвижущей силой, с известным приближением правильна. Однако вряд ли ее написание в таком виде нужно считать целесообразным, ибо в эту формулу наряду со значением потенциалов электродов входит перенапряжение, которое считается постоянной величиной, или, во всяком случае, какой-то более постоянной, чем электродный потенциал. В действительности это совершенно не верно, потому что перенапряжение, конечно, более чувствительно к изменениям состава раствора и условий опыта, чем другие величины, входящие в эту формулу. Прежде всего перенапряжение при определенных условиях меняется с концентрацией ионов водорода так же, как потенциал водородного электрода. Это, правда, происходит только в определенных случаях. Затем перенапряжение чувствительно к концентрации некоторых посторонних ионов и адсорбирующихся веществ; в этом отношении оно гораздо более изменчиво, чем потенциал электродов. И, наконец, перенапряжение зависит от плотности тока, а в данных условиях, следовательно, и от проводимости, настолько сильно, что начертание его в виде постоянной величины в уравнении (9), в которое, с другой стороны, входит плотность тока, может привести к ошибочным выводам, может направить рассуждения в неправильную сторону.

Наконец, уравнением (9) не учитывается анодная поляризация металла, что для ряда металлов также может привести к довольно существенным ошибкам.

Эти соображения, конечно, не новы. Не является новым также то, что нельзя считать в этой формуле постоянным и сопротивление системы, потому что при наличии не одинаковой степени заполяризованности различных участков локального элемента, при изменении плотности тока может существенно изменяться сопротивление из-за изменения путей тока. Поэтому в таком простом виде эта формула не может быть использована, вернее, ее применение может привести к ряду неправильных выводов. Тем не менее, основная идея, из которой эта формула выведена, конечно, правильна и ни в какой мере не противоречит изложенным здесь соображениям. Неправильно лишь утверждение, никак впрочем не связанное с основами этой теории, что наряду с процессами, идущими за счет локальных элементов, не могут протекать процессы, идущие за счет компенсации катодных и анодных явлений на одном и том же участке.

При сопоставлении того, что дает эта формула, с результатами, к которым я пришел раньше, я сначала буду предполагать, что можно пренебречь омическими падениями потенциала, т. е. что все части электродной системы сплошь заполяризованы. При этом условии наличие локальных элементов будет давать максимальный коррозионный эффект, потому что потенциалы будут так сдвинуты друг к другу, чтобы максимально ускорить течение всех реакций.

Представим себе теперь, что мы имеем загрязненный металл. При какой степени загрязненности нужно начать учитывать локальные элементы? Можно рассчитать, когда растворение в кислотах за счет локальных элементов начнет преобладать над растворением за счет того электрохимического механизма, который я изложил выше. Если мы сделаем этот расчет, то мы разграничим области применения тех и других представлений.

Конечно, чтобы произвести расчет, необходимо сделать соответствующие предположения о величинах перенапряжения; в зависимости от того, какая разность перенапряжений нами будет предположена для разных частей нашей системы, и результаты будут различными.

К сожалению, по этому поводу экспериментального материала нет. Мне кажется, что до сих пор никто не исследовал значения перенапряжения для реального катода локального элемента. В лучшем случае брались те или иные табличные значения, взятые из опытов, проделанных над чистыми металлами. Такого рода использование данных должно привести к неправильным результатам. Так, если взять цинк и ввести в него микрокатоды из платины, то им нельзя приписать значение перенапряжения чистой платины: наличие ионов цинка несомненно моментально повысит перенапряжение на платине («отравит» ее) и уменьшит разницу между перенапряжением чистого цинка и платины. Я думаю, что если максимальную разницу считать равной 0.8 V, то это будет преувеличенное значение.

Посмотрим, что нам дадут несколько ориентировочных цифр. Предположим, что мы имеем включение, на котором перенапряжение на 0.24 V ниже, чем на основном металле. Этот случай должен часто встречаться, потому что если основной металл имеет высокое перенапряжение, то почти у всякого постороннего включения перенапряжение может быть понижено на 0.2—0.3 V при той же плотности тока. При таком пониженном перенапряжении выделение водорода ускоряется в 100 раз. Значит, если такой примесью будет покрыто около 1% поверхности металла, то это удвоит выделение водорода. Но если количество включений будет порядка 0.1% (или меньше), то практически это включение уже не будет иметь значения.

Таким образом, к такой примеси металл будет не очень чувствителен.

Возьмем теперь разницу в перенапряжениях в два раза большую — 0.48 V. Это уже не так часто встречающийся случай. Теперь на примеси водород при том же потенциале будет выделяться в 10 000 раз быстрее, чем на основном металле. В этом случае скорость выделения водорода, при наличии 0.01% загрязнения поверхности, удвоится, и эффектом такой примеси можно пренебречь только при содержании в 0.001%. Как видно, даже при такой большой разности перенапряжений мы все-таки при современных способах очистки металла можем получить образцы металла, которые были бы освобождены от действия такой примеси.

Возможно, что в отдельных случаях при разнице перенапряжений 0.72 V мы уже стояли бы на грани того, что достижимо даже при лучшем способе очистки, ибо такая примесь была бы еще опасна при содержании 1 на миллион или на 10 миллионов. Но это очень преувеличенное значение разности перенапряжений, которое, вероятно, редко реализуется на практике.

Вывод получается ясный: собственное растворение однородного металла вполне можно наблюдать в условиях незагрязненности, но, конечно, подавляющее большинство технических объектов выпадает из тех границ чистоты, которые необходимы для того, чтобы его можно было наблюдать, и здесь доминирующее значение будет иметь действие включений.

Совершенно ясно, что из приведенных выше рассуждений можно использовать для того, чтобы на базе представлений о локальных элементах построить общую теорию. В сущности все сказанное ранее сохраняет свое значение, только теперь мы отнесем наши функции F_1 , F_2 и F_3 уже

не к одним и тем же, а к разным участкам поверхности. Знание этих функций в той же мере необходимо; мы должны знать и закон анодной поляризации металла, и закон разряда ионов водорода на тех местах поверхности, где эти процессы происходят.

Если наше предположение о том, что можно пренебречь омическим падением потенциала, неправильно, тогда картина несколько осложняется, так как мы будем иметь неравномерное распределение потенциала на местных электродах и, следовательно, не сможем рассматривать тот стационарный потенциал, который устанавливается как решение уравнения $F_1 = F_2 + F_3$. Потенциалы, входящие в F_1 и F_3 , будут отличаться на величину, зависящую от омического падения, а величина эта на разных участках локальных элементов различна, так как, например, у края и середины локального элемента омические падения потенциала очень сильно отличаются друг от друга. Было бы чрезвычайно полезно, если бы на основе реальной структуры какого-нибудь объекта были подсчитаны реально возможные значения омических падений потенциала локальных элементов при определенных значениях перенапряжения. Пока такой расчет не сделан, я не хочу предвосхищать результаты его, я хотел бы лишь указать на следующее. Из общих соображений вытекает, что по мере диспергирования включений (если общая площадь, покрытая ими, остается неизменной) омические падения потенциала должны уменьшаться, стремясь к нулю. Поэтому вообще, кроме случая включений с очень низким значением перенапряжения, присутствующих в очень малой концентрации, при малом размере включений влияние омического компонента будет мало, если, конечно, раствор обладает достаточной электропроводностью. При растворении металлов в кислотах последнее условие практически всегда выполнено; совсем иная картина может наблюдаться, скажем, при коррозии металлов в дистиллированной воде.

Вообще говоря, в электрохимии была раньше большая тенденция преувеличивать роль омического падения потенциала. Достаточно напомнить, что лет 15 тому назад было широко распространено представление, по которому значительная часть перенапряжения водорода объяснялась омическим падением потенциала в пленке адсорбированного водорода. Теперь мы знаем, что при процессе выделения водорода на чистой поверхности металла реально измеримых омических падений потенциала в поверхностном слое не имеется. Это не является, конечно, прямым аргументом, а только указывает на необходимость некоторой осторожности при оценке роли омического падения. Конечно, эти рассуждения совершенно не относятся к таким случаям, как, например, наложение протекторной защиты, где электрическая неоднородность поверхности зависит от макрофакторов. Я говорю здесь не об этих случаях, а только о неоднородности, зависящей от микроструктуры. Там, где мы встречаемся с макрон неоднородностью, совершенно ясно, что омическая составляющая должна играть большую роль.

Последнее, о чем я хотел упомянуть, это растворение металлов в присутствии окислителей, причем опять-таки я здесь не рассматриваю случая образования кроющих пленок. Рассмотрим, например, растворение цинка в растворе иода в иодистом кали. В этом случае скорость самого электродного процесса перехода иода в ион иода, в отличие от процесса выделения водорода, очень велика. При этих условиях лимитирующим фактором будет не сама химическая реакция, а процесс диффузии к поверхности. Последний протекает, вообще говоря, независимо от электрохимических свойств поверхности. Общее количество растворяющегося металла будет зависеть только от размешивания и величины поверхности; в этом смысле наличие местных элементов не будет влиять на общую скорость растворения. Распределение же коррозии по разным частям образца металла будет

зависеть от способности металла в одной точке лучше или хуже растворяться, так что изменение структуры будет приводить к перераспределению мест агрессии.

Москва

Академия Наук СССР

Коллоидно-электрохимический институт

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Gatty, E. Spooner. The electrode potential behaviour of corroding metals in aqueous solutions. Oxford, 1938.
2. Иофа, Кабанов, Кучинский и Чистяков. Acta phys.-chim., 10, 317 (1939).
3. Фрумкин. Изв. Отд. хим. наук, I (1940).
4. Шлыгин и Фрумкин. Acta phys.-chim., 3, 791 (1935).
5. Фрумкин. Z. phys. Ch., (A), 160, 116 (1932).
6. Wagner, Traud. Z. Elektrochem., 44, 391 (1938).
7. Кабанов и Иофа. Acta phys.-chim., 10, 617 (1939).
8. O. Gatty, E. Spooner. loc. cit., 379, 398.
9. Straumanis. Z. phys. Ch., (A), 148, 349 (1930).