

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ НА РТУТНОМ КАТОДЕ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ

II. ХЛОРНАЯ И СЕРНАЯ КИСЛОТЫ, ПОДКИСЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ СОЛЕЙ

З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин

В предыдущем сообщении [1] было показано, что зависимость перенапряжения от концентрации и плотности тока в концентрированных растворах принимает аномальный характер. На кинетику разряда ионов водорода в этих растворах могут оказывать влияние два фактора: адсорбция ионов в пограничном слое и изменение гидратационного равновесия между ионами водорода и растворителем. Количественной мерой первого фактора в уравнении для перенапряжения, выведенного для этих систем (см. уравнение (10 а) [1]), служит величина ψ_1 , а второго — повышение коэффициента активности ионов кислоты. Действие аниона в поверхностном слое было доказано сравнением кривых перенапряжения в HCl и HBr, с адсорбцией и поверхностной концентрацией анионов кислоты.

Что же касается эффекта, связанного с гидратацией ионов водорода, то количественная оценка этого влияния, как было указано в этой работе, встречает трудности из-за того, что мы не знаем и не имеем возможности определить индивидуальные значения коэффициентов активности ионов. Для того чтобы изучать влияние этого фактора на скорость электрохимической реакции, необходимо производить сравнение силы тока при постоянном потенциале катода. Однако ввиду того, что мы не знаем коэффициентов активности отдельных ионов в концентрированных растворах, мы не обладаем способами сравнения потенциалов электродов в растворах разной концентрации. Поэтому ниже изложенный вывод уравнения для перенапряжения в концентрированных растворах кислот, несколько отличающийся от сделанного ранее [1], носит только ориентировочный характер; однако он все же может быть полезным для дальнейшего развития вопроса.

Для разбавленных растворов уравнение может быть выведено следующим образом. Разность уровней энергии между переходным состоянием реакции разряда и ионов в растворе равняется

$$(\alpha\psi + \psi_1)F + \text{const}, \quad (1)$$

или, исходя из того, что

$$\varphi = \psi + \psi_1, \quad (2)$$

получим

$$[\alpha(\varphi - \psi_1) + \psi_1]F + \text{const}, \quad (3)$$

где ψ — падение потенциала в гельмгольцевской части двойного слоя,
 ψ_1 — потенциал на расстоянии радиуса ионов от поверхности металла,

φ — потенциал электрода,

α — постоянная величина: $1 > \alpha > 0$.

При этом предполагается, что ионы, соприкасающиеся с металлом, находятся в равновесии с ионами в середине раствора.

Скорость реакции разряда, следовательно, равна

$$i = \text{const} [\text{H}\cdot] e^{-\frac{\alpha(\varphi - \psi_1) + \psi_1}{RT} \cdot F}; \quad (4)$$

отсюда, логарифмируя, получим:

$$\varphi = -\frac{RT}{\alpha F} \ln i + \frac{RT}{\alpha F} \ln [\text{H}\cdot] - \left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right) \psi_1 + \text{const}, \quad (5)$$

а для перенапряжения η , принимая

$$\eta = \varphi_{\text{H}} - \varphi, \quad (6)$$

где φ_{H} — обратимый водородный потенциал в данном растворе:

$$\eta = \left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right) \psi_1 + \frac{RT}{\alpha F} \ln i + \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) \frac{RT}{F} \ln [\text{H}\cdot] + \text{const}; \quad (7)$$

при $\alpha = 0,5$

$$\eta = \psi_1 - \frac{RT}{F} \ln [\text{H}\cdot] + \frac{2RT}{F} \ln i + \text{const}. \quad (7a)$$

Приведенное рассуждение может быть распространено и на концентрированные растворы. Однако в этом случае необходимо учесть изменение энергии связи между ионом и растворителем, подобно тому, как это было сделано в теории Поланьи и Хориучи [2] при сравнении скорости электродного процесса в различных растворителях.

Обозначим через $f_{\text{H}\cdot}$ коэффициент активности ионов водорода и через f_T — коэффициент активности переходного состояния. Тогда соответствующую поправку к уравнению (3) можно выразить через величину

$$RT \ln f_T - RT \ln f_{\text{H}\cdot} = -(1 - \lambda) RT \ln f_{\text{H}\cdot} = -\alpha' RT \ln f_{\text{H}\cdot}, \quad (8)$$

где λ равно отношению изменения свободной энергии сольватации в переходном состоянии к изменению свободной энергии иона в объеме раствора при переходе к высоким концентрациям, а $\alpha' = 1 - \lambda$.

После введения этой поправки вместо уравнения (4) получаем уравнение:

$$i = \text{const} [\text{H}\cdot] f_{\text{H}\cdot}^{\alpha'} e^{-\frac{\alpha\varphi + \psi_1(1-\alpha)}{RT} \cdot F}, \quad (9)$$

откуда после логарифмирования и соответствующей перестановки слагаемых получим:

$$\begin{aligned} \varphi = & -\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right) \psi_1 - \frac{RT}{\alpha F} \ln i + \frac{RT}{\alpha F} \ln [\text{H}\cdot] + \\ & + \frac{\alpha'}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln f_{\text{H}\cdot} + \text{const}. \end{aligned} \quad (10)$$

А для перенапряжения, исходя из уравнения (6) и принимая, что

$$\varphi_{\text{H}} = \frac{RT}{F} \ln [\text{H}\cdot] + \frac{RT}{F} \ln f_{\text{H}\cdot} + \text{const}, \quad (11)$$

$$\eta = \left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right) \psi_1 + \frac{RT}{\alpha F} \ln i + \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) \frac{RT}{F} \ln [\text{H}\cdot] + \left(1 - \frac{\alpha'}{\alpha}\right) \frac{RT}{F} \ln f_{\text{H}\cdot} + \text{const}. \quad (12)$$

При $\alpha = 0,5$ уравнение (12) переходит в

$$\eta = \psi_1 + \frac{2RT}{F} \ln i - \frac{RT}{F} \ln [\text{H}\cdot] + (1 - 2\alpha') \frac{RT}{F} \ln f_{\text{H}\cdot} + \text{const}. \quad (13)$$

Величина f_n , как уже было указано выше, не может быть непосредственно определена из опыта. Поэтому в дальнейших рассуждениях для ориентировочного сравнения изменений перенапряжения с активностью мы будем пользоваться величиной $f_{a\pm}$ — средним коэффициентом активности ионов кислоты; в этом случае мы переходим от уравнения (13) к выведенному ранее несколько отличающимся методом и подробно рассмотренному в сообщении I уравнению (10 а).

Соляная и бромистоводородная кислоты

Переходя к экспериментальной части работы, мы считаем необходимым остановиться сначала на том различии в форме кривых перенапряжения в концентрированных растворах кислот, которое особенно отчетливо выявляется для разных кислот при больших плотностях тока.

Кривые перенапряжения для соляной и бромистоводородной кислот, которые были приведены в сообщении I, продолжены до более высоких значений плотности тока, что было осуществлено измерением перенапряжения методом обновляемой ртутной капли [3]. Эти продолженные кривые даны на рис. 1 для HCl и рис. 2 для HBr.

Хлорная и серная кислоты

На рис. 3 показаны кривые перенапряжения для HClO_4 . Хлорная кислота для этих исследований бралась химически чистая Merck и перед опытом дважды перегонялась под вакуумом в кварцевом аппарате.

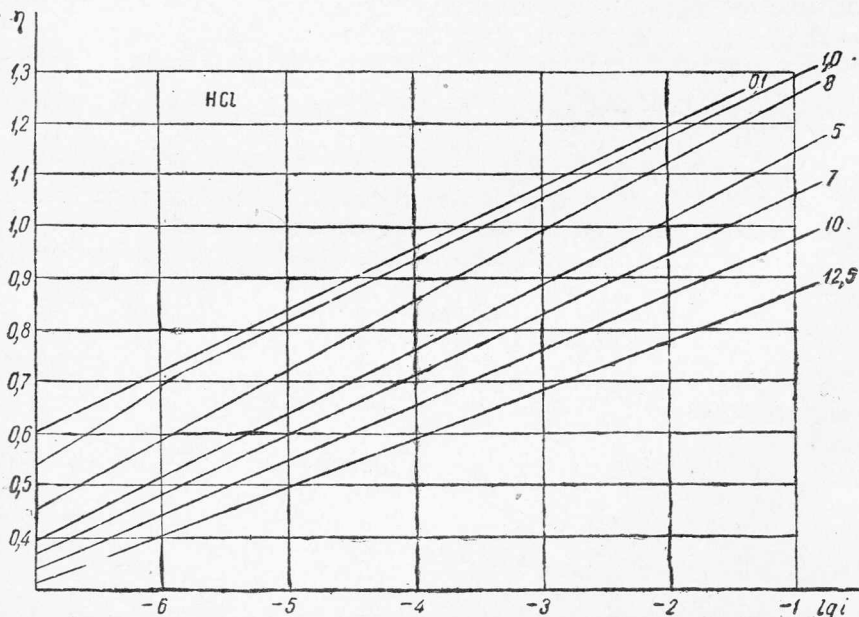


Рис. 1. $\eta, \lg i$ — кривые для растворов HCl

Из рис. 3, видно, что небольшое нарушение прямолинейного течения заметно уже на кривой для 2,28 N концентрации. Для более крепких растворов оно выражено значительно более сильно и начинается при более высоких значениях плотности тока.

В области изгиба кривых, особенно в растворе от 4 до 6 N концентрации, потенциал катода неустойчив; при переходе от малых значений i к большим кривые идут ниже, чем при обратном ходе поляризации, образуя гистерезисную петлю. Образование этой петли нельзя при-

писать разложению хлорной кислоты, так как продуктов ее восстановления не удалось обнаружить и после длительного электролиза током

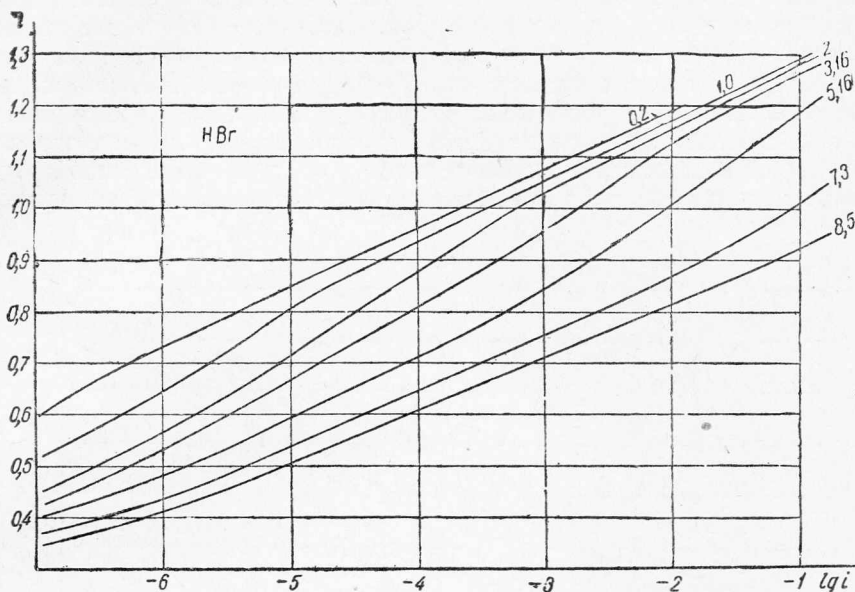


Рис. 2. $\eta; \lg i$ — кривые для растворов HBr

большой силы. Как и в растворах KJ, изученных нами ранее [3], причиной появления гистерезисной петли на кривой перенапряжения при пря-

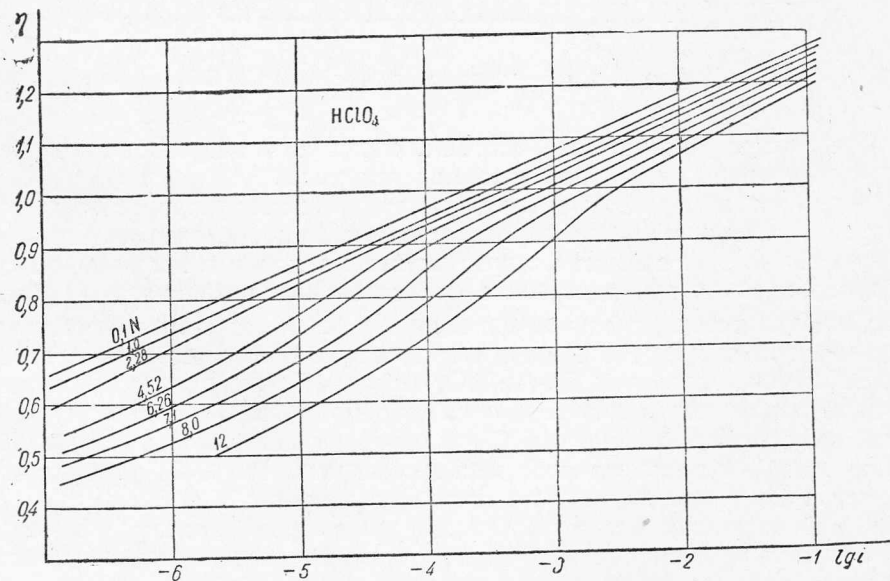


Рис. 3. $\eta; \lg i$ — кривые для растворов HClO₄

мом и обратном ходе поляризации является, повидимому, медленность процесса адсорбции и десорбции аниона в пограничном слое.

На рис. 4 даны кривые $\eta; \lg i$ для растворов серной кислоты от 0,1 до 20 N концентрации. В концентрированных растворах серной кислоты получение воспроизводимых результатов представляет еще больше трудности, чем в случае хлорной кислоты. В серной кислоте, очевидно при ее стоянии, всегда появляется незначительное количество загрязнений

(продуктов восстановления и пр.), которые не обнаруживаются аналитическими методами, но оказывают влияние на электродный процесс. Гарантированная химически чистая кислота Merck или Kahlbaum всегда давала значительно более низкое перенапряжение, чем та же кислота, свежее перегнанная в кварцевом аппарате под вакуумом (средняя фракция). Однако и перегнанная кислота не всегда давала воспроизводимые результаты. Наиболее устойчивое и высокое значение перенапряжения давала кислота, полученная возгонкой химически чистого серного ангидрида и растворением его паров в чистой, дважды перегнанной воде. Удавалось получать такие же высокие и воспроизводимые значения

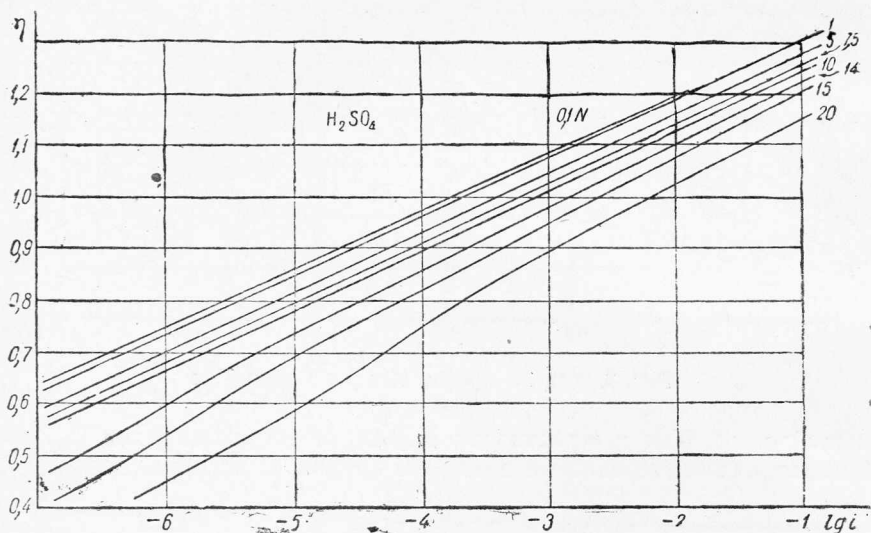


Рис. 4. η ; $\lg i$ — кривые для растворов H_2SO_4

перенапряжения в химически чистой кислоте «Гослаборснабжения», предварительно перегнанной два раза под вакуумом.

Аномалии в форме кривых перенапряжения концентрированных растворов кислот и снижение перенапряжения от потенциала нельзя истолковывать иначе, как связывая с присутствием анионов в пограничном слое и десорбцией их при достаточно отрицательных потенциалах.

Электрокапиллярные измерения, проведенные в концентрированных растворах кислот [4], показали, что адсорбционная способность на ртути Br' -иона больше, чем Cl' - и ClO_4' -ионов. Оба же эти последние иона в этом отношении мало отличаются друг от друга. Однако радиус ClO_4' -иона значительно больше чем Cl' - и даже Br' -иона. Поэтому, исходя из ниже указанных соображений, можно ожидать, что ClO_4' при катодной поляризации будет легче вытесняться из пограничного слоя, чем Br' -ион. Действительно на кривых рис. 3 для хлорной кислоты мы видим на большом протяжении сравнительно высоко расположенные участки с нормальным наклоном.

У серной кислоты анион отличается меньшей адсорбционной способностью, чем Cl' - или Br' -ион. Поэтому до 10N концентрации включительно на кривых η ; $\lg i$ для H_2SO_4 не видно аномалии, связанной с адсорбцией аниона. В более крепких растворах при малых плотностях тока происходит заметная адсорбция [4], поэтому и кривые перенапряжения приобретают некоторое искривление.

Хорошим подтверждением, с качественной стороны, влияния рассматриваемого эффекта могут служить опыты в подкисленных растворах солей.

Подкисленные растворы солей

Кривые перенапряжения неактивного электролита, анион которого не адсорбируется на ртути, состоящего из $0,1 \text{ } n \text{ H}_2\text{SO}_4 + n \text{ Na}_2\text{SO}_4$, где n — количество грамм-эквивалентов на 1000 г воды, для всех концентраций солей (от 0 до 5 n), как и следовало ожидать, имеют прямолинейное течение и неизменный нормальный наклон ($=0,116 \text{ V}^*$). С увеличением концентрации соли наблюдается лишь равномерное увеличение перенапряжения. Последнее, очевидно, связано здесь с уменьшением активной концентрации ионов водорода по сравнению со стехиометрической, что может происходить, как в буферных системах, благодаря реакции ионов водорода с ионами SO_4^{2-} соли, с образованием ионов HSO_4^- . Увеличение перенапряжения при добавлении соли к разбавленному раствору кислоты

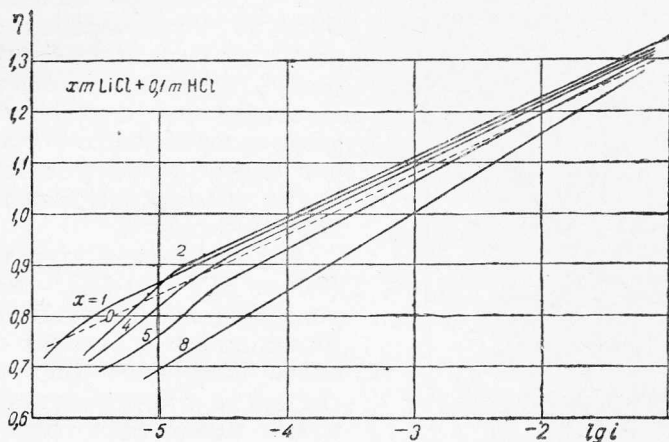


Рис. 5. $\eta; \lg i$ — кривые для растворов $x \text{ m LiCl} + 0,1 \text{ m HCl}$

происходит также вследствие исчезновения первоначального ψ_1 -потенциала [6]. В случае раствора, содержащего 1 г экв. Na_2SO_4 на 1000 г воды, увеличение перенапряжения по сравнению с $0,1 \text{ } n$ раствором H_2SO_4 , вследствие уменьшения активной концентрации ионов водорода, согласно уравнению (7 а), должно быть равно 0,026, а для 5 n — 0,054 V. В действительности же наблюдаемое увеличение перенапряжения при $i = 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ равно соответственно 0,061 и 0,105 V. Расчет значения

члена $\frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+]$, входящего в уравнение (7а), проведен при использовании данных измерения Харнеда и Акерлефа [5] в предположении, что все изменение активности H_2SO_4 в этих растворах происходит вследствие изменения концентрации H^+ при добавлении Na_2SO_4 .

Результаты измерения перенапряжения в растворах $0,1 \text{ } n \text{ H}_2\text{SO}_4 + n \text{ Na}_2\text{SO}_4$ приведены в табл. 1.

Таблица 1							
n	0	0,5	1	2	3	4	5
$\eta \text{ (V)}$	0,971	1,012	1,035	1,045	1,057	1,066	1,076
$\eta - \eta_0 \text{ (V)}$	0,041	0,061	0,075	0,086	0,095	0,105	

В первой строке даны концентрации соли Na_2SO_4 , добавленной к $0,1 \text{ } n$ раствору H_2SO_4 , во второй — значение перенапряжения при $i = 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ и в третьей строке — разность между значениями перенапряжения в растворе, содержащем соль, и в чистом $0,1 \text{ } n$ растворе H_2SO_4 .

Влияние концентрации соли на перенапряжение в растворе $0,1 \text{ } m \text{ HCl} + m \text{ LiCl}$ показано на рис. 5, где m — количество грамм-молей на

1000 г воды. Из этого рисунка видно влияние адсорбции аниона на кинетику разряда иона водорода; с увеличением концентрации соли это влияние распространяется на больший участок кривой η ; $\lg i$. При концентрации начиная с 5 m этот эффект в растворах хлоридов лития проявляется на протяжении всего течения кривой, что приводит, помимо снижения кривой, также к увеличению ее наклона. Кривая для 0,1 m раствора HCl показана на рис. 5 пунктирной линией.

Изменения перенапряжения, а также коэффициента наклона η ; $\lg i$ кривых от изменения концентрации соли (при $i = 10^{-3}$ А/см²) для этой системы представлено кривыми b , m и $\Delta \eta$, m на рис. 6. При добавлении соли к 0,1 m раствору HCl перенапряжение вначале возрастает вследствие уменьшения ψ_1 -потенциала, а затем при дальнейшем увеличении концентрации соли оно начинает снижаться благодаря действию адсорбированного аниона. Одновременно с увеличением влияния адсорбированного аниона, как и в случае растворов HCl, происходит увеличение наклона кривых перенапряжения.

В растворах бромистых солей (0,1 m HBr + m LiBr) кривые перенапряжения заметно отличаются от кривых в растворах хлористой соли. Изменение формы кривой, связанное с адсорбцией аниона при малых плотностях тока, здесь выражено более резко. При средних и высоких плотностях тока происходит практически полная десорб-

Рис. 6. Зависимость перенапряжения при $i = 10^{-3}$ А/см² и коэффициента наклона кривых (b) от концентрации LiCl (m)

ция аниона; это видно из того, что все кривые стремятся приблизиться к кривой для 1 m LiBr и принять нормальный наклон (рис. 7).

Таким образом для не очень концентрированных растворов, как и в

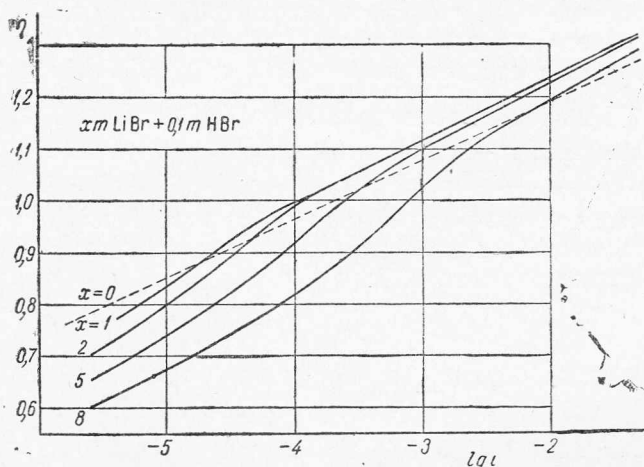


Рис. 7. η ; $\lg i$ — кривые для растворов xm LiBr + 0,1 m HBr

случае кислоты, при высоких значениях плотности тока, Br' -ион, видимо, может вытесняться из пограничного слоя, в то время как с Cl' -ионом этого в такой степени не наблюдается.

Из этих фактов можно сделать вывод, что несмотря на большое химическое сродство ионов Br' к ртути и большую способность адсор-

бирова́ться на ртутной поверхности, чем Cl^- -ионы, они все же легче вытесняются из поверхностного слоя поляризованного электрода. Такое различие в поведении этих ионов в поверхностном слое ртутного катода можно объяснить исходя из теории, развитой А. Фрумкиным для органических молекул [7]. Согласно этой теории, органическое вещество под действием электрического поля электрода в поверхностном слое заменяется водой, обладающей большей величиной диэлектрической постоянной, т. е. с усилением поля имеет место явление аналогичное вытягиванию диэлектрика в поле заряженного конденсатора. Можно предпо-

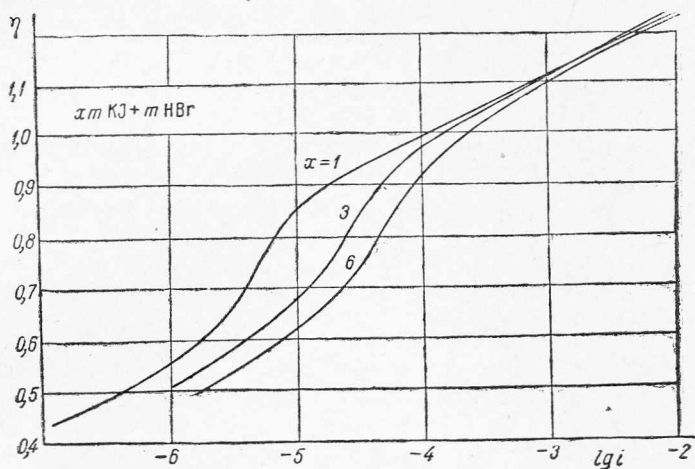


Рис. 8. $\eta; \lg i$ — кривые для растворов $xm \text{ KJ} + 0,1m \text{ HBr}$

ложить, что и в случае ионов при сильных поляризациях поле двойного слоя влияет на адсорбцию ионов не только в зависимости от их заряда, но и благодаря указанному выше эффекту вытеснения.

Доказательством того, что это различие связано с большей величиной Br^- -иона по сравнению с Cl^- -ионом, могут служить опыты измерения перенапряжения в подкисленных растворах иодистого калия ($0,1 m \text{ HBr} + m \text{ KJ}$), результаты которых представлены кривыми на рис. 8. Из этих кривых видно, что адсорбционный эффект здесь выражен еще более сильно. Снижение перенапряжения для той же концентрации соли в области адсорбции здесь значительно больше, чем в растворах LiBr или LiCl .

Десорбция J^- -ионов при увеличении потенциала происходит, однако, легче и более полно, чем в случае бромистых солей, о чем можно судить по более сильному возрастанию перенапряжения при повышении плотности тока.

Проверка кривых перенапряжения в растворах, содержащих поверхностно активные анионы, газометрическим методом

Нам казалось существенным доказать, что снижение перенапряжения и изгиб $\eta; \lg i$ кривых при малых плотностях тока в растворах, содержащих поверхностно активные анионы, вызывается адсорбцией аниона в пограничном слое, а не процессом деполаризации (вызванным, например, присутствием кислорода, окислителями или другими загрязнениями).

В случае перенапряжения на свинце, как это показано в работе Фрумкина и Колотыркина [8], сброс кривых перенапряжения при малых плотностях тока в растворах серной кислоты действительно вызывается процессом деполаризации.

Поэтому была предпринята излагаемая здесь специальная проверка кривых перенапряжения в ряде растворов газометрическим методом.

Этот метод, примененный в только что упомянутой работе, заключается в том, что плотность тока определяется из объема выделяющегося водорода на катоде за определенный отрезок времени с пересчетом его на электрические единицы. Вычисленная таким образом плотность тока соответствует непосредственно скорости процесса выделения водорода.

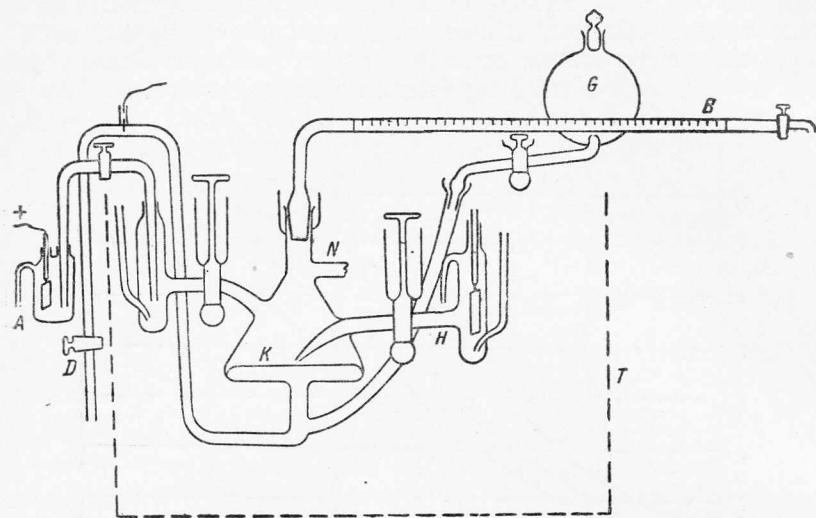
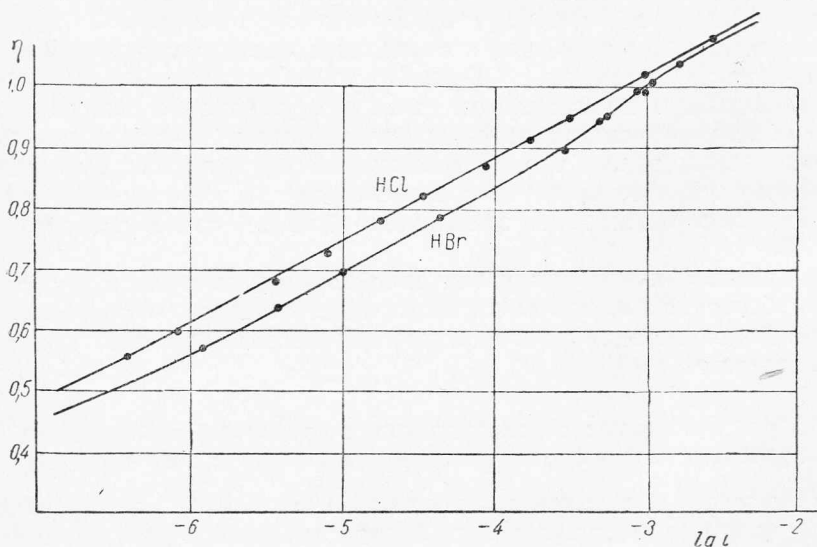


Рис. 9

Прибор, в котором производились эти измерения, показан на рис. 9. Он был снабжен горизонтальной бюреткой B , разделенной на $0,001 \text{ см}^3$ для собирания и отсчета выделяющегося водорода. Площадь ртутного

Рис. 10. η ; $\lg i$ — кривые для растворов 3N HCl и 2,2N HBr

катода K равнялась 10 см^2 , объем раствора около 20 см^3 . Находился прибор в термостате T при 20°C . G — резервуар для ртути, D — кран для обновления электрода, H — вспомогательный водородный электрод. Во избежание попадания окислителей и ионов платины, платиновый анод A был отделен двумя закрытыми кранами и находился в разбавленном растворе серной кислоты.

В этих опытах мы встретились с трудностью, которая состояла в

том, что вследствие пересыщения раствора вблизи электрода водородом стационарное состояние после изменения силы тока, устанавливалось не скоро; при более низких значениях i объем газа сначала был больше, а при более высоких — меньше, чем это соответствовало стационарному состоянию. Однако при постепенном изменении силы тока и при продолжительном электролизе, повторные опыты при прямом и обратном ходе поляризации давали мало отличающиеся результаты. На рис. 10 даны η ; $\lg i$ кривые для 3 N HCl и 2,2 N HBr, а на рис. 11 — для 3 m KJ + 0,1 m HBr. Сплошные линии отвечают результатам обычного измерения перенапряжения, отнесенным к плотности тока, определяемой из

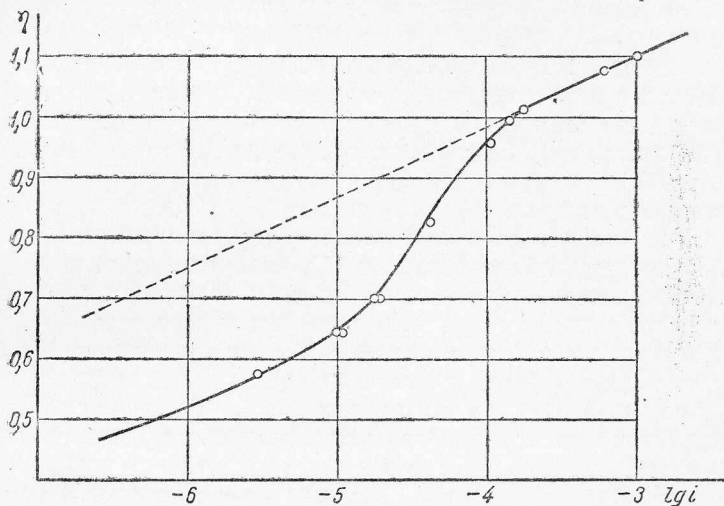


Рис. 11. η ; $\lg i$ — кривые для раствора 3m KJ + 0,1m HBr

показания амперметра. Кружками показаны данные по перенапряжению, отнесенные к плотности тока, вычисленной из объема выделяющегося водорода.

Из этих рисунков видно, что величина плотности тока, вычисленная из объема выделяющегося водорода, на большом протяжении кривых очень хорошо совпадает с плотностью тока, получаемой, как обычно, из показаний амперметра.

Этими опытами, нам кажется, убедительно доказывается, что увеличение наклона и изгиб кривых перенапряжения в растворах кислот и солей, содержащих поверхностно активные анионы, не связаны с какими-либо деполаризационными процессами, а вызваны, очевидно, действием на кинетику разряда иона водорода адсорбированного в пограничном слое аниона.

Обсуждение результатов

В предыдущей работе была сделана попытка установить связь между величиной снижения перенапряжения при различных потенциалах и концентрацией анионов, например Br' -ионов, в поверхностном слое $[\text{Br}]_s$, вычисленной по уравнению

$$[\text{Br}']_s = \Gamma_{\text{Br}'} d + 10^{-3} c, \quad (14)$$

где $\Gamma_{\text{Br}'}$ — адсорбция анионов, найденная из электрокапиллярных кривых с помощью уравнения Гиббса; d — толщина поверхностного слоя, принятая равной $3 \cdot 10^{-8}$.

В некотором интервале плотности тока и концентрации указанное сопоставление приводило к выводу, что снижение перенапряжения на-

блюдается при тех потенциалах, при которых на основании уравнения (14) нужно предположить наличие анионов у поверхности катода.

Однако рассмотрение более широкого интервала концентраций и значений потенциала, а также поведение растворов HClO_4 и H_2SO_4 приводит нас к выводу, что уравнение (14) нельзя рассматривать как удовлетворительную основу для проведения такого рода расчета. Так в растворах HClO_4 и при самых высоких концентрациях (12 N) при достаточно отрицательных потенциалах почти исчезает снижение перенапряжения, между тем как расчет по уравнению (14) при такой высокой концентрации в объеме всегда дает положительное значение и для поверхностной концентрации. Нужно, повидимому, учитывать, что наличие анионов само по себе еще не приводит к возникновению отрицательного ψ_1 -потенциала в поверхностном слое, если оно не сопровождается определенной ориентировкой ионных пар из иона водорода и аниона.

Перейдем к рассмотрению члена, содержащего f_{H^+} , в уравнении (13). Если a' отличается от 0,5, перенапряжение должно еще зависеть от величины f_{H^+} .

Представляет интерес выяснить из опытных данных, в какой мере этот фактор проявляет себя при расчете перенапряжения по уравнению (13). В предыдущем сообщении [1] было показано, что величина η при достаточно высоких концентрациях линейно меняется с $\lg a_{\pm}$. В связи с этим легко может возникнуть представление о том, что решающее влияние на величину η имеет последний член уравнения (13). Этот вывод, однако, нельзя считать правильным, так как величина ψ_1 также линейно изменяется с $\lg a_{\pm}$. В последнем можно убедиться на основании проведенных нами ранее измерений электрокапиллярных кривых [4].

Потенциал максимума электрокапиллярной кривой (φ_{max}), измеренный по отношению обратимого водородного электрода в том же растворе, равен

$$(\varphi_m)_r = \psi_1 - \varphi_{\text{H}}, \quad (15)$$

где φ_{H} — значение обратимого водородного потенциала в данном растворе. Отсюда

$$\psi_1 = (\varphi_{\text{max}})_r + \varphi_{\text{H}} = (\varphi_{\text{max}})_r + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}} + \varphi_0, \quad (16)$$

где φ_0 — потенциал нормального водородного электрода. Значения φ_{H} и φ_0 в уравнении (16), очевидно, должны быть отнесены к электроду, для которого скачок потенциала в двойном слое равен нулю, т. е. к электрокапиллярному максимуму в разбавленных растворах неактивных электролитов. Так как последний лежит при потенциале около $-0,50$ относительно нормального каломельного электрода, то φ_0 — около 0,22. Вместо величины a_{H} в уравнении (16) приходится взять среднюю активность ионов кислоты $a_{\pm}$ для одноосновных кислот и $2^{1/2}a_{\pm}$ для серной кислоты. В какой мере такая замена допустима в концентрированных растворах, определить в настоящее время не представляется возможным.

В табл. 2 приведены опытные величины $(\varphi_{\text{max}})_r$ и вычисленные из них значения ψ_1 по уравнению

$$\psi_1 = (\varphi_{\text{max}})_r + \frac{RT}{F} \ln a_{\pm} + 0,22 \quad (17)$$

для HCl , HBr и HClO_4 и по уравнению

$$\psi_1 = (\varphi_{\text{max}})_r + \frac{RT}{F} \ln 2^{1/2}a_{\pm} + 0,22 \quad (17a)$$

для H_2SO_4 , для широкой области концентрации всех только что названных кислот.

Таблица 2

HCl

$c(N)$	0,1	1	2	3	5	7	9	10	12,5
$(\varphi_{\max})_r$	-0,185	-0,293	-0,355	-0,407	-0,495	-0,595	-0,670	-0,710	-0,810
$\lg a_{\pm}$	-1,089	-0,082	0,341	0,650	1,194	1,698	2,192	2,448	3,065
ψ_1	-0,028	-0,078	-0,115	-0,149	-0,206	-0,277	-0,323	-0,348	-0,412

HBr

$c(N)$	0,2	1,0	2,0	2,6	3,16	3,85	5,2	5,61	5,91	7,03
$(\varphi_{\max})_r$	-0,283	-0,392	-0,472	-0,497	-0,520	-0,570	-0,615	-0,624	-0,640	(-0,720)
$\lg a_{\pm}$	-0,807	-0,031	0,461	0,655	0,864	1,103	1,523	1,673	1,725	2,029
ψ_1	-0,110	-0,174	-0,225	-0,239	-0,249	-0,286	-0,307	-0,308	-0,320	(-0,382)

 H_2SO_4

$c(N)$	0,14	4,16	6,18	10,0	12,3	14	15
$(\varphi_{\max})_r$	-0,200	-0,300	-0,355	-0,480	-0,548	-0,615	-0,650
$\lg a_{\pm}$	-0,816	-0,237	0,054	0,559	0,832	1,040	1,169
ψ_1	-0,021	-0,088	-0,126	-0,227	-0,274	-0,328	-0,356

 $HClO_4$

$c(N)$	0,1	1,02	1,83	2,85	4,05	4,71	5,19	5,99	6,23	7,16
$(\varphi_{\max})_r$	-0,172	-0,270	-0,322	-0,382	-0,456	-0,505	-0,535	-0,591	-0,606	-0,673
$\lg a_{\pm}$	-1,14	-0,086	0,359	0,685	1,126	1,377	1,543	1,961	2,079	2,559
ψ_1	-0,018	-0,055	-0,081	-0,122	-0,178	-0,205	-0,225	-0,257	-0,266	-0,305

Логарифмы активности, приведенные в этой же таблице, вычислены для указанных объемных концентраций из весовых для HCl по данным Рэндал и Юнг [9], для HBr* по данным Ливингстон [10],

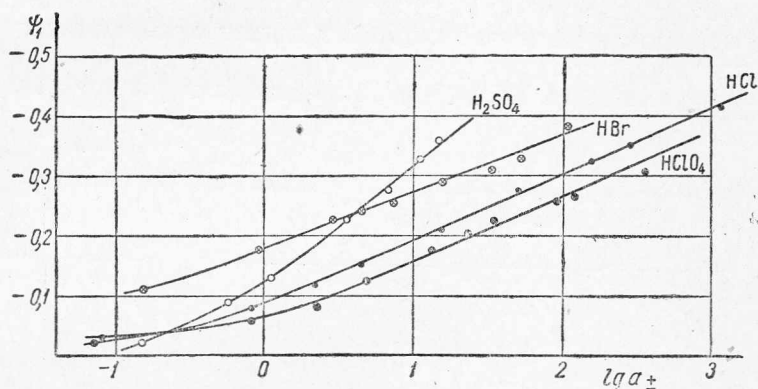


Рис. 12. Зависимость абсорбционного потенциала ψ_1 от логарифма активности кислоты

Харнед [11] и Бейтс и Кришман [12], для $HClO_4$ по данным Попова и др. [13] и для H_2SO_4 по данным Харнед и Хаммет [14].

На рис. 12 зависимость ψ_1 от $\lg a_{\pm}$ нанесена в виде кривых для всех названных кислот.

Из рисунка видно, что при достаточно высоких концентрациях зависимость эта, в пределах точности определения $(\varphi_{\max})$, имеет линейный характер. В разбавленных растворах величина ψ_1 по определению естественно асимптотически приближается к нулю**.

* Ввиду отсутствия данных для концентрации HBr от 3 до 6*m*, значения $\lg a_{\pm}$ получены интерполяцией, которая не является точной, так как прямые, выражающие зависимость $\lg \gamma_{\pm}$ от *m* для концентраций HBr ниже 3 и выше 6*m*, при продолжении не совпадают между собой.

** Есин и Марков [15] впервые указали на примере растворов KJ на наличие логарифмического соотношения между потенциалом максимума электрокапиллярной кривой и активностью электролита.

Наличие логарифмического соотношения между ψ_1 и активностью указывает на то, что скачок потенциала в этих растворах в максимуме электрокапиллярной кривой вызван ориентированными диполями кислоты, между которыми существуют значительные силы отталкивания.

Другим обстоятельством, заставляющим нас предполагать, что основной фактор, от которого зависит снижение перенапряжения в крепких растворах,— это изменение состава поверхностного слоя, а не изменение коэффициента активности ионов кислоты, является зависимость такого снижения от потенциала. Во всех до сих пор исследованных растворах, кроме HCl, при наиболее высоких концентрациях наблюдается уменьшение снижения перенапряжения с увеличением плотности тока. Для некоторых систем, как, например, в особенности для HClO₄, снижение перенапряжения с концентрацией, остающееся при наиболее высоких плотностях тока, может быть целиком отнесено за счет члена

$$-\frac{RT}{F} \ln (H^+) \text{ в уравнении (13).}$$

Для выяснения влияния активности ионов на перенапряжение представляют интерес измерения, проведенные нами в системах $m_1 \text{ HCl} + m_2 \text{ KCl}$ и $m_1 \text{ HCl} + m_2 \text{ LiCl}$. Результаты этих измерений представлены в табл. 3. m_1 и m_2 обозначают соответственно количества граммолей HCl и соли на 1000 г воды. Соотношение между m_1 и m_2 в этих опытах устанавливалось таким образом, чтобы $m_1 + m_2 = 4$. При постоянной концентрации аниона величина ψ_1 остается, вероятно, почти постоянной. В соответствии с этим наклон у всех η ; $\lg i$ кривых оказался одинаковым ($=0,129-0,130$). Изменение η согласно уравнению (13) должно быть связано с изменением $[H^+]$ и $\ln f_{H^+}$. Последняя величина в обеих системах изменяется по-разному: в растворах, содержащих KCl, она заметно меньше, чем в чистой HCl, и падает с увеличением концентрации соли, между тем как замена H^+ на Li^+ почти не сказывается на коэффициенте активности HCl. Результаты опыта и расчета приведены в табл. 3.

Таблица 3

m_1	$\eta \text{ KCl} + \text{HCl}$ $i = 10^{-4}$	$-\frac{RT}{F} \Delta \lg m_1$	$\Delta \eta$ KCl + HCl	$\Delta \eta$ LiCl + HCl	$\lg \gamma_{\pm}$ KCl + HCl	$\lg \gamma_{\pm}$ LiCl + HCl
4	0,835	—	—	—	0,244	0,244
3,5	0,843	0,003	0,008	0,011	0,207	0,247
3	0,850	0,007	0,015	0,021	0,171	0,250
2	0,860	0,017	0,025	0,031	0,104	0,262
1	0,879	0,035	0,044	0,047	0,042	0,262
0,2	0,921	0,075	0,086	0,086	-0,010	0,262

В первом столбце таблицы указаны m_1 — концентрация кислоты, во втором перенапряжение при $i = 10^{-4}$ А/см.² для системы KCl + HCl*, в третьем вычисленные значения $-\frac{RT}{F} \Delta \ln m$, в четвертом и пятом $\Delta \eta$ — повышение перенапряжения по сравнению с чистой кислотой, в предпоследнем и последнем — логарифмы среднего коэффициента активности ионов кислоты для обеих систем из данных Харкинаса [16].

Как видно из таблицы, изменение η в обеих системах почти совпадает, несмотря на значительное различие в коэффициентах активности ионов кислоты; в особенности примечательно полное совпадение вели-

* Для получения значения η при других плотностях тока в этих системах можно воспользоваться уравнением для кривой перенапряжения в $4m \text{ HCl}$ $\eta = 1,351 + 0,129 \lg i$ и добавить значения $\Delta \eta$ четвертого для системы KCl + HCl и пятого столбца для системы LiCl + HCl.

чины $\Delta\eta$ при большом избытке соли, когда различие в активностях достигает наибольшей величины. Величина $\Delta\eta$, кроме того, близка к $\frac{RT}{F} \Delta \ln m_1$, хотя при малых добавках соли повышение η несколько больше $\frac{RT}{F} \Delta \ln m_1$. Причина последнего эффекта неясна.

Результаты этих опытов указывают на то, что члену $(1-2\alpha') \frac{RT}{F} \ln f_{H^+}$ в уравнении (13) нельзя приписать непосредственного влияния на величину η , иначе говоря, что величина α' близка к 0,5. Повидимому, так же, как и изменение потенциала, изменение энергии сольватации сказывается на энергетическом уровне переходного состояния разряжения иона водорода в половинном размере.

Если α' равно 0,5, то изменение коэффициента активности ионов кислоты не должно сказываться на результате расчета по уравнению (13), так как член, содержащий этот коэффициент, становится равным нулю. Это не значит, однако, что при этом не учитывается эффект, связанный с изменением энергии сольватации.

Он учитывается уже тем обстоятельством, что величина η определяется из разности потенциала катода и обратимого водородного электрода в том же растворе кислоты, в уравнение для потенциала которого входит коэффициент активности ионов водорода. Если бы это сравнение производилось по отношению к какому-либо постоянному потенциалу, то мы получали бы снижение перенапряжения с концентрацией, значительно превышающее $\Delta\eta$, получаемое нами из опытов.

Если допустить, что $\alpha' = 0,5$, то уравнение (13) упрощается, так как из него исчезает величина $\ln f_{H^+}$. Воспользуемся этим и проведем еще один расчет.

Как уже было указано, величина ψ_1 для каждой концентрации может быть определена из уравнения (17) для значения потенциала, соответствующего максимуму электрокапиллярной кривой. Измерение силы тока при этом потенциале возможно, однако, только для более крепких растворов, так как при более низких концентрациях сила тока в максимуме электрокапиллярной кривой слишком мала. Для растворов HBr сила тока при потенциале $(\varphi_{\max})_r$ могла быть измерена для концентраций, равных $2N$ и выше (значения $(\varphi_{\max})_r$ — см. в работе Иофа, Устинского и Эйман [4]). В этом случае величина ψ_1 может быть сопоставлена со снижением перенапряжения, по сравнению с тем значением, которое получалось бы при той же силе тока в отсутствие адсорбционного эффекта, т. е. при $\psi_1 = 0$. Последнее может быть найдено из кривой перенапряжения $1 N$ раствора, экстраполируя на более низкие плотности тока прямолинейную, не искаженную адсорбцией аниона, ее часть. Уравнение этой части кривой для $1 N$ HBr по данным наших опытов: $\eta = 1,410 + 0,118 \lg i$. Разницу между величиной η , найденной опытом для раствора данной концентрации, и вычисленным таким образом значением η , при отсутствии скачка потенциала в двойном слое, мы обозначим через $\Delta\eta$. В табл. 4 сопоставлены значения $\Delta\eta + \frac{RT}{F} \Delta \ln [H^+]$ и ψ_1 для растворов HBr.

Согласно уравнению (13) ψ_1 и $\Delta\eta + \frac{RT}{F} \ln [H^+]$ должны быть равны между собой; в действительности последнее выражение по своей абсолютной величине значительно меньше ψ_1 .

Это расхождение может быть уменьшено, если при вычислении ψ_1 принять, что f_{H^+} не равно fa_{+} , а больше этой величины. Такое предположение было сделано в ранее опубликованном нашем сообщении [1], и, как видно из уравнения (16), оно приводит к снижению вычисленных

Таблица 4

c	ψ_1	$\Delta\eta + \frac{RT}{F} \Delta \ln [H^+]$
2	-0,22	-0,115
3,16	-0,25	-0,134
5,16	-0,31	-0,182
7,3	-0,38	-0,246

значений $|\psi_1|$. Однако ни при каких разумных предположениях о соотношении между f_{H^+} и $f_{a_{\pm}}$ указанное расхождение, как видно из сделанных нами ранее вычислений [1], не может быть устранено. Такой же результат мы получаем и для других кислот. Мы приходим и в этом случае, следовательно, к выводу, что использованная здесь картина строения двойного слоя является слишком грубой для количественного учета влияния адсорбции ионов на перенапряжение, хотя правильно передает его с качественной стороны. Лучшее приближение к опыту можно было бы получить, если предположить, как это делают Витней и Грем [17], что центры анионов находятся значительно ближе к поверхности ртуты, чем центры катионов.

Выводы

1. Измерены кривые перенапряжения в концентрированных растворах $HClO_4$ и H_2SO_4 , а также в подкисленных растворах солей Na_2SO_4 , $LiCl$, $LiBr$ и KJ .

2. Измерениями перенапряжения в зависимости от плотности тока, вычисленной по объему выделяющегося водорода, доказано, что снижение перенапряжения и аномальное течение кривых в растворах, содержащих поверхностно-активные анионы, не связано с какими-либо деполаризационными процессами.

3. Опыты с растворами $KCl + HCl$ и $LiCl + HCl$ показали, что при равной концентрации кислоты наблюдаются близкие значения перенапряжения, несмотря на различие в коэффициентах активности ионов кислоты в этих растворах.

4. Между величиной адсорбционного потенциала ψ_1 , найденного из измерений электрокапиллярных кривых в крепких растворах кислот, и логарифмом активности ионов кислоты существует линейная зависимость.

5. Наблюдаемая величина снижения перенапряжения в концентрированных растворах кислот меньше вычисленной по соответствующему изменению ψ_1 -потенциала.

Московский государственный
университет,
Электрохимическая лаборатория

Поступила
15.I.1944

ЛИТЕРАТУРА

- Иофа, Журн. физ. хим., **13**, 1435, 1939.
- Noriuti a. Polanyi, Acta Phys. Chim., **2**, 505, 1935.
- Иофа и Кабанов, Журн. физ. хим., **13**, 1105, 1939; Acta. Phys. Chim., **10**, 317, 1939.
- Иофа, Устинский и Эйман, Журн. физ. хим., **13**, 934, 1939.
- Harned u. Aekerlof, Phys. Z., **27**, 411, 1926.
- Левина и Заринский, Acta Phys. Chim., **6**, 491, 1937; **7**, 485, 1937.
- Frumkin, Z. f. Phys., **35**, 792, 1926; Nature, **117**, 790, 1926.
- Колотыркин и Фрумкин, Журн. физ. хим., **15**, 346, 1941.
- Randall a. Jounng, J. Amer. Ch. Soc., **50**, 89, 1928.
- Livingston, J. Amer. Ch. Soc., **48**, 45, 1926.
- Harned, J. Amer. Ch. Soc., **51**, 416, 1929.
- Bates a. Krishman, J. Amer. Ch. Soc., **41**, 1991, 1919.
- Popoff, Riddick, Wirth, Ough, J. Amer. Ch. Soc., **53**, 1195, 1931. Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tab., Erg. Bd. 111, 2144.
- Harned a. Hammett, J. Amer. Ch. Soc., **57**, 27, 1935.
- Есин и Марков, Журн. физ. хим., **13**, 318, 1939.
- Harkins u. I. Amer. ch. Soc., **54**, 4480, 1932.
- Whitney u. Grahame, Journ. Chem. Phys. **9**, 827, 1941.