

ДИСКУССИЯ

АДСОРБЦИОННАЯ ТЕОРИЯ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ Н. И. КОБОЗЕВА

А. Н. Фрунжин, Э. А. Иофа и В. С. Багоцкий

Термодинамические свойства адсорбированного водорода

В нашем сообщении [1] мы показали, что последовательное развитие теории перенапряжения Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова [2] приводит к ряду выводов, находящихся в полном противоречии с опытом. Согласно последнему сообщению Н. И. Кобозева [3], наша критика является необоснованной, так как, следуя Н. И. Кобозеву и Н. И. Некрасову [2], мы приписывали химическому потенциалу Н-атомов, адсорбированных на электроде, значение $\text{const} + RT \ln c_{\text{H}}$ при поверхностной концентрации c_{H} , в то время как в более поздних работах Н. И. Кобозева и В. В. Монблановой [4] и Н. И. Кобозева и Ю. М. Гольдфельда [5] для этой величины было предложено выражение $\text{const} + nRT \ln c_{\text{H}}$, где $n \approx 2$.

Поступая таким образом, мы основывались на указании Н. И. Кобозева в последнем из сообщений, известных нам в то время: «... φ_{MeH} (т. е. энергия связи атома Н с металлом)* в общем случае является функцией c_{H} ; здесь, т. е. при вычислении скорости испарения, мы не будем вводить это уточнение» ([6], стр. 1114). Зависимость энергии связи адсорбированной частицы от заполнения по Н. И. Кобозеву является следствием существования отталкивательных сил между адсорбированными частицами, что вновь им подчеркивается в сообщении [3], стр. 115. Введение коэффициента n Н. И. Кобозевым связывается с учетом действия этих же отталкивательных сил; мы не могли предположить, что Н. И. Кобозев будет учитывать отталкивательное взаимодействие при вычислении потенциала электрода, пренебрегая им при вычислении скорости испарения**. Однако так как Н. И. Кобозев в своем последнем сообщении пошел именно по этому пути, нам придется рассмотреть в настоящем ответе законность сделанных им допущений и выводы, к которым они приводят.

Мы начнем с допущения Н. И. Кобозева [3], согласно которому зависимость химического потенциала адсорбированных атомов водорода μ от их поверхностной концентрации c_{H} определяется уравнением:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln c_{\text{H}}^n, \quad (1)$$

где $n \approx 2$, иначе говоря, активность их пропорциональна квадрату концентрации

$$f = Kc_{\text{H}}^2. \quad (2)$$

В качестве теоретического обоснования уравнений (1) и (2) в [3] приводится ссылка на работы Н. И. Кобозева и Ю. М. Гольдфельда [5]. Последние показали, что активность (или пропорциональная ей летучесть) адсорбированного газа, подчиняющегося уравнению состояния

$$\left(P - \frac{\alpha}{s^2}\right)(s - \Omega) = RT, \quad (3)$$

в котором учитываются отталкивательные силы (P — двухмерное давление, s — площадь на моль, α и Ω — постоянные), при небольших заполнениях выражается соотношением (см. [3], стр. 114—115):

$$f = c_{\text{H}} e^{\frac{\alpha c}{H}}, \quad (4)$$

* Пояснение в скобках наше.

** То обстоятельство, что наши расчеты предполагают применимость уравнения состояния идеальных газов (точнее, его двумерного аналога) к адсорбированному на ртuti водороду, и причины, по которым это допущение вводится, совершенно точно оговорены в сообщении [1] (примечание на стр. 1118).

где α — некоторый «коэффициент отталкивания» в адсорбированном слое *. При достаточно малых c_H , $c^{\alpha c} H \sim 1$ и $f \sim c_H$, как это и нужно было ожидать. Для того чтобы перейти от уравнения (4) к (2), Н. И. Кобозев и Ю. М. Гольдфельд обозначают коэффициент активности $c^{\alpha c} H$ через γ , а затем приравнивают γ величине Kc_H^{**} . Такой переход является совершенно недопустимым. В отличие от полученного из (3) и (4) значения γ , новое значение при достаточно малом c_H обращается не в единицу, а в нуль, что лишено физического смысла.

В действительности, однако, не только нельзя перейти от уравнения (4) к уравнению (2), но выводы из работы Н. И. Кобозева и Ю. М. Гольдфельда вообще не могут быть применены к водородным атомам на ртутном катоде. Действительно, как уже неоднократно подчеркивалось [8, 9], электрокапиллярные измерения и измерения спада потенциала после выключения тока показывают, что концентрация адсорбированного водорода на ртутном электроде и при значительных перенапряжениях ничтожно мала. Из последних измерений, например, следует, что даже при перенапряжении $\eta = 1,2$ заполнение поверхности θ , т. е. отношение c_H к предельно возможному значению, меньше 10^{-3} , так как появление атомов водорода в более высокой концентрации привело бы к заметному возрастанию вычисленной из кривой спада перенапряжения емкости электрода [8] (стр. 31); при малом же заполнении к адсорбированным атомам должно быть применимо уравнение состояния двумерных идеальных газов и, следовательно, $n=1$. Вывод этот может быть сделан еще более убедительным при помощи следующего рассуждения. Согласно Н. И. Кобозеву, для ртутного электрода c_H пропорционально плотности тока i . В действительности c_H при понижении i уменьшается, вероятно, несколько скорее, чем i , но даже если исходить из предположения Н. И. Кобозева, поскольку при $\eta=1,2$ и $\theta < 10^{-3}$, $i=10^{-2}$ А/см², то при $i=10^{-7}$ А/см², $\theta < 10^{-8}$, и, следовательно, $c_H < 10^{-16}$ г.-ат./см² = $6 \cdot 10^{-17}$ ат./см². При таких заполнениях никакие силы взаимодействия между адсорбированными атомами, очевидно, не могут проявляться, так как средние расстояния между последними достигают уже микрона. Отсюда следует, что в этих условиях к адсорбированным атомам, наверное, применимо уравнение состояния идеальных газов, и показатель n в уравнении (1) равен единице***. С другой стороны, как хорошо известно, закономерности водородного перенапряжения на ртутном электроде (в частности, зависимость плотности тока от перенапряжения) при $i = 10^{-7}$ А/см² те же, что и при высоких плотностях тока, например при $i = 1$ А/см², и, следовательно, вывод наш о свойствах адсорбированного водорода сохраняет силу при всех плотностях тока. Заметим, что приведенный вывод полностью основан на опытных данных и не зависит от принятия той или другой теории перенапряжения, в то время как «экспериментальное» определение величины n в уравнении (1), о котором говорит Н. И. Кобозев ([3], стр. 115), в действительности сводится к выбору величины n , которая позволяет подогнать теорию Н. И. Кобозева к опытному значению постоянной b в формуле Тафеля****.

Таким образом, нами показано, что допущение Н. И. Кобозева об особых термодинамических свойствах водорода, адсорбированного на ртутном катоде (и на других

* Аналогичное соотношение было предложено значительно раньше одним из нас для описания поведения молекул, адсорбированных на границе раствор — воздух [7] (со знаком минус в показателе, так как в этом случае между адсорбированными молекулами действуют силы притяжения, а не отталкивания, стр. 64, уравнение (12a)).

** Мы излагаем этот вывод Н. И. Кобозева и Ю. М. Гольдфельда так, как он процитирован у Н. И. Кобозева [3]; в тексте статьи Н. И. Кобозева и Ю. М. Гольдфельда имеются некоторые, хотя и несущественные, отличия от этой цитаты. Во второй статье тех же авторов [5] (стр. 264) делается попытка оправдать переход от уравнения (4) к уравнению (2) несколько иным путем; попытка эта, однако, математически столь же мало обоснована.

*** Заметим, что в первой из числа цитированных работ Н. И. Кобозева и Ю. М. Гольдфельда [5] (стр. 268) безоговорочно подчеркивается, что отклонения в термодинамических свойствах, вызванные отталкивательным взаимодействием, должны исчезнуть при малых заполнениях поверхности. К сожалению, Н. И. Кобозев не сообщил соображения, заставившие его в настоящее время отказаться от этого, казалось бы, обязательного вывода.

**** Приписывая слою водорода, адсорбированного на ртути, отклонения от уравнения состояния двумерных идеальных газов, не исходящие ни при каких разбавлениях ($f = Kc_H^2$), Н. И. Кобозев то же время считает возможным применять двумерный аналог законов идеальных газов, т. е. полагать $n = 1$, в случае водорода, адсорбированного на платине при высоком заполнении поверхности (по Н. И. Кобозеву, примерно наполовину). Это тем более вызывает изумление, что Н. И. Кобозев на той же странице ([3], стр. 119) указывает, что «адсорбционный слой H-атомов на платине... приближается к двумерному твердому или жидкому телу». Если слой со свойствами двумерного твердого тела или жидкости заполняет поверхность не полностью, то химический потенциал его не зависит от степени заполнения, т. е. $n = 0$, а не $n = 1$.

катодах с высоким перенапряжением), выражаемых уравнением (1), лишено всякого основания. Все расчеты, изложенные в нашем предыдущем сообщении, были проведены, следовательно, правильно, т. е. являются прямым следствием из основного предположения Н. И. Кобозева, согласно которому электрический потенциал поляризованного катода равен химическому потенциалу адсорбированных атомов водорода*. По этой же причине все расчеты, проведенные Н. И. Кобозевым в его последнем сообщении на основе уравнений (1) или (2), являются ошибочными, и наш вывод о том, что теория Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова не в состоянии объяснить зависимость перенапряжения от плотности тока [1], полностью сохраняет свою силу**.

Имеется еще и другая причина ошибочности расчетов Н. И. Кобозева. А именно, Н. И. Кобозев, рассматривая поведение катодов с высоким перенапряжением в [3], сочетает допущение правильности уравнения (1) с предположением, согласно которому скорость испарения (в А/см^2) $i_{\text{эмисс}}$ пропорциональна первой степени e_H [уравнение Н. И. Кобозева (22)]:

$$i_{\text{эмисс}} = F c_H \nu_H e^{-\varphi_{\text{MeH}}/RT}, \quad (5)$$

где ν_H — коэффициент (частотный фактор), а φ_{MeH} — свободная энергия связи MeH^{***} .

* В своем последнем сообщении Н. И. Кобозев ([3], стр. 113, 118) несколько осторожнее определяет это соотношение, как предельный случай. Однако и в этой работе все формулы, в которые входит величина перенапряжения, выводятся Н. И. Кобозевым в предположении точного соблюдения указанного равенства, что вполне естественно, так как без помощи этого допущения на основе теории Н. И. Кобозева вообще нельзя было бы установить никаких количественных соотношений для величин перенапряжения.

** Согласно Н. И. Кобозеву [3], «А. Н. Фрумкин вообще сильно переоценивает роль константы b , как критерия перенапряжения». Как хорошо известно из литературы, и в частности из работы М. И. Темкина [10], константа b действительно не является однозначным критерием для определения механизма реакции в случае больших заполненных поверхности адсорбированным водородом, вследствие чего и приходится прибегать к другим критериям, как то: к соотношению перенапряжений при малых и больших плотностях тока и к зависимости перенапряжения от состава раствора. Однако, при малых заполнениях опытные значения b позволяют сделать однозначно вывод о неправильности некоторых теорий перенапряжения, в частности «адсорбционной» теории Н. И. Кобозева.

*** В предыдущей работе Н. И. Кобозева [6] речь шла об энергии связи в обычном понимании этого слова, см. [1], стр. 1120.

При определении величины φ_{MeH} , как свободной энергии связи $\text{Me} - \text{H}$, Н. И. Кобозевым в [3] в качестве исходного стандартного состояния принимается состояние атомного водорода при давлении 1 атм, а конечное — состояние при объемной концентрации в поверхностном слое, равной 1 г-ат./см³. Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов рассматривали свободную энергию связи $\text{Me} - \text{H}$, которую они обозначали через q . Нами было указано в [1] (стр. 1124—1125) на путаницу в выборе стандартных состояний у Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова, приводившую, в частности, к ошибочному выражению для потенциала атомарно-водородного электрода при атмосферном давлении. Н. И. Кобозев в [3] устраняет эту ошибку, вводя новое вышеприведенное определение φ_{MeH} , к сожалению, без принятого в таких случаях указания на правильность учтенной им критики. Однако, при этом Н. И. Кобозев впадает в новую ошибку. Действительно, хотя Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов и не указывают исходного стандартного состояния свободного атомарного водорода, ведут они расчет на стр. 530, в котором фигурирует величина q , так, как будто это стандартное состояние соответствует объемной концентрации, равной единице. Изменению исходного стандартного состояния атомарного водорода и состояния, соответствующего концентрации 1 г-ат./см³, на состояние, соответствующее давлению, равному 1 атм., отвечает уменьшение свободной энергии процесса адсорбции (при 18°) на $RT \ln 2,4 \cdot 10^4 = 5,8 \text{ ккал} = 0,25 \text{ эВ}$. Между тем, в уравнении (5), применяемом Н. И. Кобозевым для определения скорости испарения атомарного водорода, в которое входит величина φ_{MeH} , Н. И. Кобозев сохраняет прежнее значение частотного фактора ν_H ($10^{11} - 10^{13}$). Выбор значения этого фактора Н. И. Кобозевым и сотр. в значительной мере произволен. Нами ([1], стр. 1123) было показано, что значение $\nu_H = 10^{13}$ приводит практически к тем же значениям скорости испарения атомарного водорода, как и правильный расчет по уравнениям статистической механики на основе того же численного значения φ_{MeH} и поэтому может быть использовано. Однако, если сдвинуть, как это сделал Н. И. Кобозевым в [3], значения φ_{MeH} на 5,8 ккал, меняя исходные стандартные состояния для атомарного водорода, то нужно, очевидно, соответственно изменить величину ν_H , входящую в экспоненциальный множитель. Правильное, т. е. соответствующее определению φ_{MeH} , значение ν_H в этом случае равно

$$\frac{10^{13}}{2,4 \cdot 10^4} = 4 \cdot 10^8.$$

При этом величина φ_{MeH} принимается, как уже было указано выше, не зависящей от ϵ_{II} , т. е. влияние отталкивательных сил не учитывается. Никакой мотивировки законности такого допущения при одновременном допущении пропорциональности между термодинамической активностью и ϵ_{II} Н. И. Кобозев не дает*. Нетрудно, однако, показать, что допущение одновременной правильности уравнений (5) и (2) приводит к выводам, не имеющим физического смысла.

Действительно, рассмотрим равновесие между частицами адсорбирующегося газа**, находящимися в объеме и на адсорбирующей поверхности при малых ее заполнениях, предполагая, что химический потенциал газа в адсорбированном состоянии определяется уравнением (1), а число частиц, покидающих поверхность в единицу времени, уравнением (5). Коэффициент прилипания частиц газа к адсорбирующей поверхности мы примем равным единице***. Увеличим поверхностную концентрацию частиц в m раз. Тогда, согласно уравнению (1), их объемная равновесная концентрация должна увеличиться в m^2 раз. Однако, так как число частиц, попадающих из поверхности в объем, возрастет, согласно (5), только в m раз, то для соблюдения условий равновесия необходимо, чтобы число частиц, попадающих из объема на поверхность, возросло тоже только в m раз, в то время как число столкновений частиц газа с поверхностью возрастает в m^2 раз. Таким образом, допущения Н. И. Кобозева не совместимы между собой.

Водородное перенапряжение и энергия связи φ_{MeH}

Как подчеркивалось одним из нас [11], прежние работы Н. И. Кобозева и соотр. дали положительный результат, заключающийся в установлении связи между величиной водородного перенапряжения и энергией адсорбции водорода на металле. К сожалению, результат этот в значительной мере аннулируется последней работой Н. И. Кобозева. Действительно, одновременное использование допущений о квадратичной зависимости активности адсорбированного водорода и о линейной зависимости его скорости испарения от поверхностной концентрации при расчете перенапряжения, приводит Н. И. Кобозева к неожиданному выводу ([3], стр. 121), согласно которому для катодов с эмиссионным механизмом десорбции, т. е. таких, на которых по Н. И. Кобозеву более всего проявляется существование перенапряжения, последнее при увеличении энергии адсорбции φ_{MeH} не падает, как это принималось до сих пор, а возра-

Необычная величина частотного фактора получается в результате необычного сочетания исходного и конечного стандартных состояний у Н. И. Кобозева, соответствующих сильно отличающимся объемным концентрациям.

В некоторых местах своей последней работы, хотя это им и не оговаривается, Н. И. Кобозев обозначает через φ_{MeH} , повидимому, все же не свободную энергию, а полную энергию связи. Так как нам не всегда было ясно, о какой величине идет речь, то мы сохранили одно и то же обозначение для энергии связи, указывая в тексте на более точный смысл этого обозначения там, где это имеет существенное значение. Для частотного же фактора мы введем два обозначения. Частотный фактор в уравнении (5), в которое входит свободная энергия связи $\text{Me} - \text{H}$, определенная по Н. И. Кобозеву [3], и в уравнениях, которые из него вытекают, мы будем обозначать через ν_{H} , полагая $\nu_{\text{H}} = 4 \cdot 10^8$, для частотного же фактора, используемого в сочетании со значениями полной энергии связи, мы оставляем обозначение ν_{H} ($\nu_{\text{H}} = 10^{13}$).

* Это тем более удивительно, что в работах Н. И. Кобозева и Ю. М. Гольдфельда неоднократно подчеркивается неразрывная связь между существованием отталкивательного взаимодействия в адсорбционном слое и отклонением зависимости скорости десорбции адсорбированных атомов от пропорциональности поверхностной концентрации. Последнему вопросу целиком посвящена третья из числа цитированных работ [5] указанных авторов, из которой следует (стр. 282), что при наличии отталкивательного взаимодействия скорость десорбции v определяется выражением:

$$v = K_1 e^{\alpha c_s},$$

тождественным по форме с вышеприведенным выражением (4) для активности адсорбированных молекул. Остается непонятным, почему в случае испарения Н. И. Кобозев отбрасывает коэффициент $e^{\alpha c_s}$, а не заменяет его на Kc_s , как это он делает при рассмотрении термодинамических величин.

** Чтобы избежать излишней полемики, еще раз подчеркнем, что мы не предполагаем осуществления такого равновесия в ходе процесса электролиза.

*** Такое допущение законно для случая атомарного водорода, так как прилипающие свободных атомов водорода к металлической поверхности не требует энергии активации. Общая строгая теория кинетики процессов десорбции и адсорбции при наличии сил отталкивания была дана М. И. Темкиным [10].

стает*. Таким образом, казавшееся прочно установленным соотношение теряет свое общее значение. Теория замедленного разряда приводит к более определенным выводам по вопросу о зависимости перенапряжения от энергии связи, чем «адсорбционная» теория Н. И. Кобозева. А именно, как показали Хориучи и Поланьи [12] при помощи метода потенциальных кривых, из теории замедленного разряда следует, что

$$\eta = \text{const} - \varphi_{\text{MeH}} \quad (6)$$

(φ_{MeH} выражает здесь полную энергию адсорбции).

Результат этот может быть получен и без помощи тех расчетных методов, которыми пользовались эти авторы. Действительно, одним из нас ранее было показано [13], что представление о медленности стадии разряда позволяет вывести формулу Тафеля непосредственно из установленного на опыте соотношения между скоростью присоединения протона к основанию и константой основности образующегося продукта присоединения (так называемое соотношение Бренстеда, см., например [14])**. Идя по этому же пути, нетрудно найти и соотношение между величиной перенапряжения и энергией связи Me — H. Приведем здесь этот вывод. Поверхность металла с адсорбированным на нем водородом можно рассматривать как кислоту, а саму поверхность металла как ос-

нование. Константа основности этой системы K_B , очевидно, пропорциональна $\frac{c_{\text{H}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$, где $[\text{H}_3\text{O}^+]$ — концентрация ионов водорода в растворе (чтобы не осложнять вывода, мы не будем здесь различать поверхностную и объемную концентрации ионов водорода):

$$K_B = \text{const} \frac{c_{\text{H}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}. \quad (7)$$

При вычислении константы основности нужно исходить из того значения поверхностной концентрации водорода, которое установилось бы при отсутствии процессов перехода атомов водорода в молекулы, т. е. при наличии равновесия между ионами водорода в растворе и атомами на поляризованном электроде. В этом случае при малых заполнениях поверхности электрода

$$c_{\text{H}} = \text{const} e^{\gamma F/RT} e^{\varphi_{\text{MeH}} F/RT} [\text{H}_3\text{O}^+]$$

и, следовательно,

$$K_B = \text{const} e^{\gamma F/RT} e^{\varphi_{\text{MeH}} F/RT}. \quad (8)$$

Согласно соотношению Бренстеда, между скоростью перехода протона к основанию, т. е. к поверхности металла, измеряемой плотностью тока i , и величиной K_B существует соотношение:

$$i = g_1 K_B^\alpha,$$

где g_1 и α — постоянные ($0 < \alpha < 1$), откуда

$$\eta = \text{const} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i - \varphi_{\text{MeH}}. \quad (9)$$

Уравнение (9) при неизменной природе металла электрода идентично с формулой Тафеля, а при $i = \text{const}$ переходит в уравнение (6)***.

В отличие от теории замедленного разряда, теория Н. И. Кобозева приводит не к уравнению (6), а к выражению, содержащему в правой части еще член $nRT \ln c_{\text{H}}$:

$$\eta = \text{const} - \varphi_{\text{MeH}} + nRT \ln \frac{c_{\text{H}}}{d}, \quad (10)$$

где $\text{const} = 2,1 \text{ eV}$, а d — диаметр атома водорода.

* Н. И. Кобозев квалифицирует этот вывод в примечании к стр. 124, как «интересный», и утверждает даже, что он «как будто получает подтверждение на опыте», однако в окончательных выводах по обеим статьям ([3], стр. 449) полностью его замалчивает, приводя лишь не согласующееся с текстом работы положение: «чем меньше энергия связи Me — H, тем выше водородное перенапряжение» (разрядка Н. И. Кобозева). Такой способ изложения полученных результатов, как нам кажется, дезориентирует читателя.

** Расчеты Хориучи и Поланьи, как видно из их статьи (стр. 508, 509), и были произведены для того, чтобы дать при помощи метода потенциальных кривых дополнительное обоснование рассуждениям А. Н. Фрумкина.

*** Уравнение (6) нужно считать грубо приближенным. Особенно велики должны быть отклонения в случае металлов с неоднородной поверхностью при значительных заполнениях поверхности адсорбированным водородом.

Из вышеизложенного видно, насколько указанное различие существенно в случае катодов с высоким перенапряжением. Именно наличие этого члена при использовании значения $n = 2$ и допущении эмиссионного механизма токоотвода по Н. И. Кобозеву меняет в случае катодов с высоким перенапряжением знак зависимости η от φ_{MeH} при постоянном i по сравнению с уравнением (6). Для остальных катодов, десорбции которых по Н. И. Кобозеву происходит в основном по электрохимическому механизму (см. ниже), Н. И. Кобозев ([3], стр. 128) принимает приблизительно полуатомарное заполнение поверхности адсорбированным водородом. В этом случае $nRT \ln \frac{c_{\text{H}}}{d} \sim 0$ и уравнение (40) переходит в уравнение:

$$\eta = \text{const} - \varphi_{\text{MeH}},$$

по форме тождественное с уравнением (6). Из этого уравнения и исходит Н. И. Кобозев при сопоставлении своей теории с опытными данными. В действительности, однако, как будет показано ниже, вывод о полуатомарном заполнении при электрохимической десорбции не согласуется с предпосылками теории Н. И. Кобозева. Таким образом, во всех случаях имеется существенное различие между уравнениями (10) и (6), и неправильно говорить, как это делает Н. И. Кобозев, об уравнении (6), полученном из теории замедленного разряда, как об уравнении «нашего типа» (т. е. типа уравнения Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова) ([3], стр. 125).

Остановимся на вопросе об оценке величины φ_{MeH} для случая катодов с высоким перенапряжением. Н. И. Кобозев полагает, что токоотвод происходит через испарение атомов водорода, если φ_{MeH} достаточно мало; так, для случая ртути в [3] принимается величина 8,5 ккал. В действительности, как было показано в [1], испарение атомов водорода при наблюдаемых на опыте перенапряжениях не может играть роли в токоотводе, независимо от величины φ_{MeH} ; для того чтобы избежать этого вывода, Н. И. Кобозеву и приходится делать несовместимые между собой предположения о термодинамическом и кинетическом поведении адсорбированного водорода*. Однако, так как вопрос о величине энергии связи $\text{Me}-\text{H}$ имеет значение для теории перенапряжения независимо от реальности эмиссионного механизма, необходимо остановиться на аргументе, приводимом Н. И. Кобозевым в пользу столь низких значений φ_{MeH} и заключающемся в утверждении, согласно которому величина энергии связи $\text{Me}-\text{H}$ не может превышать энергию связи $\text{Hg}-\text{H}$ в летучем гидриде ртути, т. е. по спектроскопическим данным 8—10 ккал.

В нашем сообщении [1] было указано (стр. 1123), что «из величины энергии связи атома водорода с атомом ртути нельзя сделать выводов о величине энергии связи водорода с металлом», и приведены причины, почему вторая величина может значительно превышать первую. Было также указано, что приближенная оценка величины φ_{MeH} для ртути на основании уравнения (6) приводит к значению 27 ккал. В [3] Н. И. Кобозев подверг наши выводы критике при помощи предложенного им кругового процесса, одновременно уличив нас в незнакомстве с первым началом термодинамики. Нам осталось, однако, неясным, с какой целью эти рассуждения приведены Н. И. Кобозевым. Действительно, изображенный на стр. 123 его сообщения круговой процесс, как видно и из его текста, позволяет сделать заключения лишь о величине энергии связи $\text{Hg}-\text{H}$ в гипотетическом жидком гидриде ртути. Величина эта не имеет, однако, никакого отношения к теории перенапряжения и не связана какими-либо простыми соотношениями с энергией адсорбции атома водорода на металлической ртути, о которой идет речь в дискуссии**. Мы продолжаем поэтому считать, впредь до получения новых результатов по этому вопросу, что последняя величина намного превышает 8—10 ккал***. Из тех же вычислений, из которых Н. И. Кобозев находит

* Значение 8,5 ккал, вычисленное на основании указанных предположений из величины энергии диссоциации молекулярного водорода D_{H_2} , Н. И. Кобозев подвергает на стр. 126 [3] своеобразной проверке, подставляя его в те же уравнения, из которых оно было найдено, и убеждаясь, что при этом получается исходное значение D_{H_2} .

** Развивая свои соображения о соотношении между энергиями связи в молекулах летучих гидридов и величинами φ_{MeH} , Н. И. Кобозев [3] (стр. 124) приводит график зависимости постоянной a от энергии связи газообразного гидрида, из которого следует, что величина a линейно убывает при росте последней. Отсюда Н. И. Кобозев делает вывод, что «перенапряжение, действительно, является отчетливо выраженной линейно убывающей функцией φ_{MeH} , как это и требуется адсорбционной теорией перенапряжения». Указанный график построен по пяти точкам, из которых три относятся к Hg , Cd и Zn , т. е. к металлам, обладающим «эмиссионным» механизмом десорбции по Н. И. Кобозеву. Повидимому, Н. И. Кобозев забывает, что на стр. 121 той же работы им было доказано на основании адсорбционной теории перенапряжения, что для этих металлов перенапряжение должно возрастать, а не убывать при росте величины φ_{MeH} .

*** На это же указывают Парсонс и Бокрис [15]; предлагаемое ими значение φ_{MeH} для ртути 57 ккал кажется нам, однако, слишком высоким.

величину φ_{MeH} для ртути, следует, согласно Н. И. Кобозеву, что «не существуют (по нашей теории*— и не могут существовать) металлы с перенапряжением (константой a) больше...1,5—1,6 В» ([3], стр. 120). Н. И. Кобозев полагает, что этот вывод соответствует опытным данным, так как величина a для металлов с высоким перенапряжением Cd, Hg, Tl, Pb лежит между 1,4 и 1,5**. Совпадение это, однако, мнимое. Н. И. Кобозев забывает, что табличные значения постоянной a в уравнении Тафеля относятся к определенному составу электролита, а именно, обычно к растворам H_2SO_4 нормальной концентрации (иногда нормальному HCl или нормальному KOH). Поскольку состав раствора в теории Н. И. Кобозева вообще не играет никакой роли, и величины, которые могли бы его характеризовать, в уравнения, используемые Н. И. Кобозевым, не входят, то выводы Н. И. Кобозева должны с равным правом относиться к раствору любого состава. Между тем, подбирая на основе теории замедленного разряда растворы, в которых скорость разряда ионов водорода понижена, удается получить значительно более высокие значения a . Так, в случае ртути в растворе $0,3 \text{ N KCl} + 0,01 \text{ M K}_3\text{PO}_4$, подкисленном HCl до $\text{pH} = 6,9$, при 20° $a = 1,79 \text{ В}$ [16]. Еще более высокие значения a получаются в щелочных растворах, не содержащих посторонних электролитов. Как нашли О. Л. Капцан и З. А. Иофа [17], величина a на ртути при 25° в этом случае выражается соотношением:

$$a = 1,507 - 0,405 \lg c_{\text{OH}^-},$$

где c_{OH^-} —концентрация ионов OH^- в растворе. Приводимое соотношение было проверено на опыте до значения $\lg c_{\text{OH}^-} = -3,65$, которому соответствует $a = 1,89 \text{ В}$.

Таким образом, верхняя граница значений a , вытекающая из теории Н. И. Кобозева, опровергается опытными данными. Заметим, что хотя указанные значения a и весьма высоки, в случае других катодных реакций наблюдаются еще более высокие значения перенапряжения. Так, при восстановлении молекулы H_2O_2 в растворе $10^{-3} \text{ M H}_2\text{O}_2 + 10^{-2} \text{ N HCl}$, $a = 3 \text{ В}$ [18]. Таким образом, реакция восстановления иона H_3O^+ не занимает какого-либо исключительного положения среди других реакций электро-восстановления.

Н. И. Кобозев считает, что уравнение (10) подтверждается не только опытными значениями a для ртути, но и для платины, так как вычисленное на основании измерений теплоты адсорбции H_2 на платине (19 ккал на моль H_2) значение $\varphi_{\text{PtH}} \approx 50$ ккал приближено согласуется с близкими к нулю значениями η , наблюдаемыми для платины. При этом, как было указано выше, n принимается равным единице; отношение c_{H}/d также близко к единице, что соответствует полуатомарному заполнению поверхности адсорбированным водородом.

В действительности совпадение между теорией Н. И. Кобозева и опытом в случае платины столь же иллюзорно, как и в случае ртути. Так, если подставить в уравнение (10) вместо η величину $a = 0,34$, характеризующую поведение платины в щелочных растворах, для φ_{PtH} из уравнения (10) получится уже не 48 ккал, как это считает Н. И. Кобозев, а невозможно низкое значение 41 ккал.

Не останавливаясь далее на деталях, укажем, что все расчеты Н. И. Кобозева для случая металлов с низкими перенапряжениями столь же грубо ошибочны, как и его расчеты для случая ртути. Постулируя совершенно произвольно для водорода, адсорбированного на ртути, отклонения от уравнения состояния двумерных идеальных газов, не исчезающие ни при каких разбавлениях, Н. И. Кобозев, полностью игнорируя опытные данные, принимает, что химический потенциал водорода, адсорбированного на платине, подчиняется уравнению:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln c_{\text{H}}.$$

В действительности, как показали А. Н. Фрумкин и А. И. Шлыгин [19], химический потенциал в этом случае зависит от поверхностной концентрации при средних заполнениях приближенно линейно:

$$\mu = \mu_0 + K c_{\text{H}}, \quad (11)$$

и всякая количественная теория водородного перенапряжения на металлах группы платины должна учитывать это обстоятельство [20].

Вернемся теперь к рассмотрению той приближенной зависимости между величиной перенапряжения и энергией адсорбции водорода, о которой мы уже говорили в начале этого раздела (уравнение (6)).

Как следует из вышесказанного, существование такой зависимости лучше объясняется теорией замедленного разряда, чем теорией Н. И. Кобозева, и, следовательно,

* Т. е. по теории Н. И. Кобозева и сотр.

** Zn с $a = 1,24 \text{ В}$ в последнем варианте адсорбционной теории оставляется в стороне, поскольку он, по Н. И. Кобозеву, «вообще часто выпадает».

не может ни в какой мере служить аргументом в пользу последней. Н. И. Кобозев приводит ряд данных, подтверждающих существование этой зависимости. Так как опытных значений φ_{MeH} слишком мало, приходится сопоставлять величины перенапряжения (значения постоянной a) с другими константами, предполагая наличие некоторой связи между последними и значениями φ_{MeH} . Очевидно, что полученные соотношения в еще большей степени являются грубо приближенными. Наибольший интерес представляет, как нам кажется, сравнение величины a с энергией решетки металла (теплотой испарения). На уменьшение водородного перенапряжения с возрастанием последней указывал уже В. С. Игффе [21]. Н. И. Кобозев (не ссылаясь на эту работу) делает попытку количественно обосновать это соотношение, утверждая, что адсорбционная связь φ_{MeH} составляет около 40% от «прочности решетки» ([3], стр. 129*). Укажем, что Элей [22], следуя Паулингу [23], предложил соотношение между величинами энергий связи $\text{Me} - \text{H}$ и $\text{Me} - \text{Me}$:

$$\varphi_{\text{MeH}} = 1/2\varphi_{\text{MeMe}} + 1/2\varphi_{\text{HH}} + 23,06 (X_{\text{Me}} - X_{\text{H}})^2. \quad (12)$$

Так как последний член, содержащий величины так называемых «электроотрицательностей» по Паулингу, для случая адсорбции водорода имеет характер лишь поправки (см. [22]), то согласно уравнению (10) величина энергии связи φ_{MeH} должна изменяться на 50% от изменения величины φ_{MeMe} , что почти точно совпадает с вышеприведенным выводом Н. И. Кобозева. Выражение величины φ_{MeH} через φ_{MeMe} значительно упростило бы опытную проверку некоторых выводов из теории перенапряжения, но мы полагаем, что соотношения типа предложенных Элей и Н. И. Кобозевым являются слишком грубыми приближениями и могут быть использованы лишь с большой осторожностью. Экспериментальное исследование адсорбции водорода на металлах, как это видно, например, из работ П. И. Лукирского и С. Рыжанова по адсорбции водорода на щелочных металлах [24], показывает, что этот процесс весьма сложен и даже для одного и того же металла природа возникающей связи $\text{Me} - \text{H}$ сильно зависит от условий опыта.

Н. И. Кобозев делает также попытку установить связь между величиной φ_{MeH} , а следовательно, и перенапряжением, и величиной работы выхода электрона φ_e . Как известно из литературы [25], если расположить металлы по порядковым номерам, возрастание работы выхода при переходе от одного металла к следующему сопровождается падением перенапряжения, и обратно. Эта качественная связь между обеими величинами заслуживает бесспорного внимания и нуждается еще в теоретическом обосновании. Однако количественные соотношения между φ_{MeH} и φ_e , вроде предложенного Н. И. Кобозевым в [3], вряд ли могут быть использованы в теории перенапряжения ввиду их слишком большой неточности. Так, железо и ртуть обладают практически совпадающими значениями работы выхода 4,44 и 4,53**, в то же время постоянные a этих металлов отличаются на 0,7 V.

Величина p_{H} и действительные и мнимые ошибки в области термодинамики

Для характеристики свойств адсорбированного атомарного водорода В. С. Багоцкий и З. А. Иофа [27] ввели величину p_{H} — давление газообразного атомарного водорода, которое отвечало бы равновесию с водородом, адсорбированным на электроде. В сообщениях [1] неоднократно подчеркивается, что мы не предполагаем осуществление такого равновесия в ходе процесса электролиза; последнее было бы возможно только при отсутствии необратимых процессов перехода атомов водорода в молекулы H_2 (стр. 1126). «Величина p_{H} ... является термодинамической характеристикой адсорбированного водорода, подобной химическому потенциалу, часто обозначаемой термином летучесть». Несмотря на полную ясность этого определения, не оставляющего никакого простора для произвольных толкований, Н. И. Кобозев в [3] вновь пытается доказать, что, вводя величину p_{H} , мы принимали осуществление указанного равновесия в условиях электролиза, и что расчеты, в которые входит величина p_{H} , поэтому неправильны. Приемы, которые используются при этом Н. И. Кобозевым, настолько необычны для научной дискуссии, что мы не можем на них не остановиться. Согласно теории Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова, как это признается Н. И. Кобозевым и

* Повидимому, в этой части работы под φ_{MeH} вновь подразумевается полная, а не свободная энергия связи φ_{MeH} , хотя это и не оговаривается.

** Для железа взято среднее значение φ_e из всех данных, приведенных в последнем обзоре Херинга и Никольса [26].

в последней публикации [3] (стр. 112)*, в ходе процесса электролиза осуществляется равновесие**:



Равновесие это в сообщении [1] было нами обозначено значком (1). Далее в этом сообщении (стр. 1120) был сделан термодинамически бесспорный вывод: «согласно основному предположению теории Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова о том, что в ходе электролиза осуществляется равновесие (1), между величиной перенапряжения η , равновесным потенциалом атомарного водорода при атмосферном давлении $E_a = -2,096$ и величиной p_{H} , выраженной в атмосферах, существует соотношение:

$$\eta = -E_a + \frac{RT}{F} \ln p_{\text{H}}, \quad (14)$$

не зависящее от природы металла».

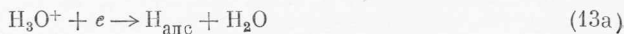
К сожалению, при написании статьи в цитированном предложении была пропущена запятая после (1), на что мы своевременно не обратили внимания. Смысл его все же ясен, если расшифровать, что означает равновесие (1). Однако, цитируя это место из нашей работы [13], стр. 113), Н. И. Кобозев не только этого не делает, но заменяет круглые скобки на квадратные ([1], вместо (1)). Это позволяет читателю думать, согласно принятым в Журнале физической химии обозначениям, что здесь не определена природа постулируемого равновесия, а дана литературная ссылка. На основании искаженного таким образом текста Н. И. Кобозев приписывает нам бессмысленное утверждение о равновесии между перенапряжением, потенциалом и давлением, которое позволяет Н. И. Кобозеву «догадаться, что здесь речь идет о равновесии между поляризуемым катодом и атомарным водородом». Мы не будем следовать Н. И. Кобозеву и заниматься догадками о том, как могло возникнуть такое толкование, а ограничимся повторным указанием, что здесь речь идет о равновесии (13).

В сообщении [3] Н. И. Кобозев продолжает широко пользоваться выведенными термодинамическим путем соотношениями, в которые входят, с одной стороны, величины перенапряжения; с другой стороны, химический потенциал или концентрация адсорбированных атомов водорода (например, уравнения (4), (6), (11), (12) по нумерации Н. И. Кобозева). Уравнения эти, если заменить входящие в них величины энергии связи численными значениями, однозначно определяют значения c_{H} при заданном η . Часть из них приводилась уже в работе Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова. Поэтому утверждение Н. И. Кобозева [3], стр. 440) о том, что мы неправильно приписываем ему использование термодинамики для суждения о промежуточных стадиях процесса и определения концентрации адсорбированного водорода, лишены всякого основания. Теория Н. И. Кобозева была истолкована нами совершенно правильно. Ответ на недоуменный вопрос Н. И. Кобозева о том, каким же образом из его теории при помощи верных рассуждений можно вывести результаты, ее же опровергающие [3] (стр. 440), чрезвычайно прост. Это возможно потому, что отдельные предпосылки этой теории между собой никогда не были согласованы. Этого согласования не было в первоначальной теории Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова, нет его и в последнем «адсорбционном» варианте Н. И. Кобозева.

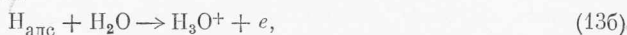
В [3] (стр. 441) Н. И. Кобозевым ставится также вопрос о том, с какою целью мы вводим величину p_{H} , если мы не рассматриваем ее как меру реального давления атомарного водорода, устанавливающегося над поляризованным катодом. И на этот вопрос легко ответить. Величина p_{H} была введена нами потому, что при ее помощи можно просто и наглядно рассчитать максимальную возможную скорость испарения адсорбированного атомарного водорода, если принять вместе с Н. И. Кобозевым существование равновесия (13). Подробный анализ предпосылок, лежащих в основе этого вывода, был дан нами в [1], стр. 1126, и к нему нет надобности здесь возвращаться, поскольку ни одно из высказанных нами при этом утверждений не было опровергнуто Н. И. Кобозевым***. Вывод этот важен потому, что он не зависит от каких-либо предположений об

* См. наше примечание на стр. 1558.

** Из предположения о существовании равновесия (13) вытекает, что скорости реакции разряда



и обратной реакции ионизаций



должны быть велики по сравнению со скоростью всякого процесса, приводящего к необратимому удалению атомов водорода (эмиссия, электрохимическая десорбция, рекомбинация), и приближенно равны между собой.

*** Там же было указано, что наш вывод нуждался бы в исправлении, если бы в растворе образовывались молекулы H_3O , существование которых постулировалось Н. И. Кобозевым, В. П. Лебедевым и Ю. В. Филипповым. Эти молекулы вновь упоминаются в сообщении [3], попрежнему без приведения каких-либо доказательств их существования.

энергии связи и уравнении состояния адсорбированного водорода. Если использовать физически допустимые предположения об этих свойствах, те же результаты можно получить и из уравнений Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова, как это нами было показано в [1]. Н. И. Кобозев в [3] обходит эти неизбежные следствия из своей теории, только делая совершенно произвольные и внутренне противоречивые допущения о свойствах адсорбированного водорода.

В заключение этого раздела мы хотели бы заметить следующее. В сообщении [3] Н. И. Кобозев постоянно повторяет утверждение о нашем незнании с началами термодинамики. Это нас не удивляет. Мы действительно, повидимому, не знакомы с той термодинамикой, которая используется Н. И. Кобозевым и которая позволяет, например, решать задачи, относящиеся к свободной энергии, в рамках первого начала, возможность чего вновь утверждается Н. И. Кобозевым в [3] (стр. 441). Поясняя, каким образом это делается, Н. И. Кобозев дает следующее определение перенапряжения: «перенапряжение представляет вид свободной энергии, выделяемой на катоде при его поляризации». Отсюда следует, что «максимально возможный выход атомного водорода... будет равняться $\eta/0,5 D_{H_2}$, так как только при этом условии вся свободная энергия перенапряжения переходит в свободную энергию атомного водорода...» Не останавливаясь на странностях определения перенапряжения Н. И. Кобозева, мы позволим себе заметить, что в термодинамике, которая нам известна, свободная энергия газа зависит от его давления. Если это давление не указано (а Н. И. Кобозев категорически отвергает наши попытки связать величину перенапряжения с каким-то значением давления атомарного водорода), то применение представления о свободной энергии к газу вообще невозможно. Величина D_{H_2} , которой пользуется Н. И. Кобозев, обозначает свободную энергию диссоциации газообразного молекулярного водорода в газообразный атомарный при атмосферном давлении ([3], стр. 116). Отсюда можно было бы сделать вывод, что в расчете Н. И. Кобозева речь идет о выходе при выделении атомарного водорода также при атмосферном давлении. В этом случае, однако, перенапряжение электрода, согласно теории Н. И. Кобозева ([3], стр. 124), должно было бы быть близким к величине 2,1V — потенциалу атомарно-водородного электрода при атмосферном давлении — и не могло бы иметь произвольного значения η . Таковы противоречия, к которым приводят термодинамические расчеты Н. И. Кобозева.

Механизм удаления адсорбированного водорода с поверхности электрода

В ответ на утверждение Н. И. Кобозева [6] о том, что «до сих пор не предложено никакого другого механизма, кроме эмиссионного, способного объяснить деполаризацию катодов высокого перенапряжения», мы разобрали в [1] кинетику электрохимической десорбции и рекомбинации и показали, что скорости этих процессов могут быть достаточно велики. При этом было подчеркнуто, что соответствующие расчеты по необходимости имеют ориентировочный характер (стр. 1129). Возражения, приведенные против наших выводов Н. И. Кобозевым в [3], заставляют нас вернуться к этому вопросу. Н. И. Кобозев вновь доказывает, что испарение атомарного водорода протекает на много порядков скорее, чем другие процессы удаления, используя при этом взаимно несогласованные допущения о свойствах адсорбированного водорода. Незаконность этих допущений, так же как и необоснованность возражений Н. И. Кобозева против нашего вычисления верхнего предела скорости испарения из величины p_H , были показаны выше. Таким образом, вывод из наших прежних работ [1, 27], согласно которому скорость испарения атомарного водорода при доступных измерениях перенапряжения ничтожно мала и не может играть роли в токоотводе, полностью остается в силе*. Для определенности приведем здесь точное выражение для верхнего предела скорости испарения адсорбированного водорода (в вакуум) в зависимости от величины перенапряжения η в предположении существования равновесия (13). Согласно формуле Кнудсена, между максимальной скоростью испарения адсорбированного слоя (в молях/см² сек) и выраженным в атмосферах давлением газа p_H , который находился бы в равновесии с адсорбированным слоем при отсутствии каких-либо необратимых процессов, существует соотношение:

$$v_{\text{эмисс}} = \frac{4,01 \cdot 10^6 p_H}{\sqrt{2\pi RT}} \quad (15)$$

* Переход отдельных атомов водорода в раствор мог бы осуществиться, если бы избыточная энергия адсорбированного атома водорода, содержащаяся в нем после разряда при высоких перенапряжениях, передавалась другому адсорбированному атому. Такой механизм «энергетической цепи» Н. И. Кобозевым, однако, не рассматривается. Очевидно если он и реализуется в действительности, то во всяком случае не может иметь значения для токоотвода.

Отсюда, принимая во внимание уравнение (14),

$$\eta = -E_a + \frac{RT}{F} \ln \frac{V \sqrt{2\pi RT}}{1,01 \cdot 10^6} \varphi_{\text{эмисс}} =$$

$$= 2,096 + 0,059 \lg \frac{V \sqrt{2\pi \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 291}}{1,01 \cdot 10^6 \cdot 96 \cdot 500} i_{\text{эмисс}} = 1,78 + 0,059 \lg i_{\text{эмисс}}, \quad (16)$$

где $i_{\text{эмисс}}$ — верхний предел плотности тока, прохождение которого через электрод может быть обеспечено испарением атомарного водорода*. При $\eta = 1,3$ из уравнения (16) следует $i_{\text{эмисс}} = 10^{-8}$, в то время как в действительности на ртутном катоде, при указанном значении η , $i = 10^{-1}$; при меньших значениях η расхождение еще больше. Еще раз подчеркнем, что вывод этот сохраняет силу при любых допущениях об уравнении состояния адсорбированного водорода и величине энергии связи Me — H и лишь не учитывает влияния растворителя на скорость испарения.

В качестве аргумента в пользу реальности предположения об испарении адсорбированного водорода Н. И. Кобозев в [3] вновь ссылается на данные, относящиеся к поведению суспензий MnO_2 и WO_3 ; мы не касаемся здесь этого вопроса, поскольку последний будет освещен в другом сообщении на основе нового опытного материала.

Н. И. Кобозев считает наши расчеты скоростей электрохимической десорбции и рекомбинации завышенными. Нами была указана возможная величина скорости электрохимической десорбции, исходя из величины предэкспоненциального фактора, вычисленного М. И. Темкиным для реакции разряда иона водорода [28] в согласии с опытными данными по температурному коэффициенту перенапряжения. При этом нами принималось, что энергия активации разряда иона водорода на занятых участках поверхности



при значительных перенапряжениях исчезающе мала; одновременно делалась оговорка о грубой приближенности этого расчета и необходимости знания энергии активации указанной реакции для его уточнения. Основное возражение Н. И. Кобозева сводится к тому, что пренебречь этой энергией активации нельзя; если же приписать ей хотя бы небольшое значение (по Н. И. Кобозеву, например, 3 ккал), то вычисленная скорость электрохимической десорбции существенно снизится. Весьма вероятно, что энергия активации реакции (17) отличается от нуля, в особенности при не слишком больших перенапряжениях. Однако это не приводит к существенным изменениям в наших выводах. Действительно, мы рассчитывали плотность тока, соответствующую скорости электрохимической десорбции из уравнения

$$i_{\text{эл}} = 2 \cdot 10^{40} \text{ A/cm}^2, \quad (18)$$

причем верхний предел возможных значений θ определялся из соотношения

$$\theta = B p_{\text{H}} e^{\varphi_{\text{MeH}}/RT}, \quad (19)$$

где $B = 2,4 \cdot 10^{-11}$. Было указано, что для обеспечения удаления атомов водорода по указанному механизму при $i = 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ и $\eta = 0,6$ достаточно, чтобы θ превышало $5 \cdot 10^{-12}$. Такое значение θ возможно, согласно уравнению (19), если $\varphi_{\text{MeH}} \geq 25$ ккал. Аналогичный расчет в случае $i = 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ дает для нижнего предела φ_{MeH} 18 ккал. Если мы предположим, что энергия активации реакции (17) равна W , то вычисленная по уравнению (18) скорость этой реакции снизится в $e^{0,5W/RT}$ раз; для того чтобы прийти к прежнему значению $i_{\text{эл}}$, необходимо в том же отношении увеличить значение θ , и, следовательно, согласно уравнению (19), увеличить нижний предел φ_{MeH} на $0,5 W$. Если $W = 3$ ккал, то вместо значения 25 ккал для нижнего предела φ_{MeH} получится 26,5 ккал, что вполне возможно; φ_{MeH} может в случае Hg-электрода несколько превышать и это значение. В тех пределах плотностей тока, для которых имеются надежные опытные данные по зависимости плотности тока от потенциала ($i \geq 10^{-8} \text{ A/cm}^2$) и, следовательно, существуют предпосылки для теоретического рассмотрения механизма десорбции, электрохимическая десорбция может, таким образом, обеспечить удаление адсорбированного водорода с поверхности ртути. Вывод Н. И. Кобозева о том, что скорость эмиссии превышает при одинаковом заполнении скорость реакции

* То же значение постоянной a , что и в уравнении (16), т. е. 1,78, может быть получено и из уравнения (28) Н. И. Кобозева [3], выведенного им при помощи «теоретического» (кавычки Н. И. Кобозева) значения постоянной b уравнения Тафеля, равного RT/F , если принять $\nu_{\text{H}} = 4 \cdot 10^8$. Причины, по которым для получения правильных результатов в этом случае нужно брать указанное значение частотного фактора, были изложены в примечании к стр. 1858—1859.

(17), основан, в первую очередь, на использовании сильно завышенных значений скорости испарения атомарного водорода.

В заключение этого раздела еще несколько общих замечаний о механизме электрохимической десорбции. Н. И. Кобозев ([1], стр. 446) рассматривает наше предположение о большей легкости протекания реакции (17), по сравнению с разрядом иона H_3O^+ на свободной поверхности металла, как «вполне спекулятивное» и утверждает, что нами « H_3O^+ -ионам двойного слоя приписывается какая-то специальная способность «охотиться» за высаживающимися Н-атомами». Нам неизвестно, какое содержание должно вкладываться в термин «охотиться» в химической кинетике. Расчет наш ([1], стр. 1128) основан на совершенно ясно сформулированном допущении о равенстве предэкспоненциальных факторов при $\theta = 1$ в выражениях для скоростей обеих реакций, и все различие между ними сводится нами к различию в энергиях активации. Последнее предположение, с точки зрения теории замедленного разряда, не является «дополнительным», так как теория эта устанавливает общий параллелизм между энергией активации и энергией реакции электрохимического процесса. Так как при реакции (13а) образуется связь $Me-H$, а при реакции (17) связь $H-H$ с разрывом связи $Me-H$, то энергия реакции (17) должна превышать энергию реакции (13а) на 102 ккал — 2 φ_{MeH} . Если энергии связи φ_{MeH} для случая ртути приписать значение 30 ккал, которое нам кажется близким к истине, то указанное превышение составит ~40 ккал*. Вопрос о соотношениях скоростей реакций (13а) и (17) был уже разобран одним из нас ранее [29].

Если удаление адсорбированного водорода происходит целиком через электрохимическую десорбцию, то в стационарных условиях электролиза устанавливается такое значение концентрации адсорбированного водорода θ , при котором скорости реакции (17) и реакции (13а) делаются равными. Так как обратная реакция (13б) при наличии перенапряжения на границе металл — раствор протекает гораздо медленнее прямой, то скорость ее мала по сравнению со скоростью реакции (17)**, что и характеризует необратимость первой стадии разряда иона H_3O^+ .

Нами ([1], стр. 1127) было показано, что механизм электрохимической десорбции трактовался Н. И. Кобозевым и Н. И. Некрасовым непосредственно, а именно, при расчете скорости этой реакции ими не учитывалась реакция ионизации адсорбированного водорода, в противоречии с допущением о существовании равновесия (13), на котором построены количественные соотношения между перенапряжением и заполнением поверхности адсорбированным водородом в теории Н. И. Кобозева. Иначе говоря, Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов рассчитывали заполнение поверхности при электрохимической десорбции таким образом, как будто бы они принимали полную необратимость реакции (13а). Различие между этим расчетом и расчетом, основанным на теории замедленного разряда, сводилось только к допущению Н. И. Кобозевым и Н. И. Некрасовым равенства вероятностей разряда иона H_3O^+ на свободных и занятых участках поверхности. При этом допущении из уравнений, основанных на теории замедленного разряда, действительно получается для заполнения поверхности величина $\theta = \frac{1}{2}$.

см. [29], как это принимают и Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов. В последнем своем сообщении [3] Н. И. Кобозев делает попытку (стр. 447) показать, что прежний результат получается и при учете реакции ионизации адсорбированных атомов; однако им при этом механически повторяется прежняя ошибка в расчете. Действительно, по Н. И. Кобозеву плотность поляризующего тока i равна разности между числом разряжающихся в секунду ионов H_3O^+ / и ионизирующихся Н-атомов. Последнее Н. И. Кобозев полагает равным $r_i \theta$, где r_i — фактор пропорциональности. Дальнейшие выводы Н. И. Кобозева основаны на допущении, согласно которому $i \gg r_i$ [3] (стр. 448). В действительности, для того чтобы можно было бы, например, применять уравнение (12) или (18) Н. И. Кобозева, на которых Н. И. Кобозев основывается при вычислении перенапряжения, необходимо предположить, что скорость процесса десорбции, определяемая величиной i , мала по сравнению со скоростями взаимного перехода адсорбированных атомов Н и ионов раствора H_3O^+ (см. примечание на стр. 1864). Отсюда следует, что $i \approx r_i \theta$ и, следовательно,

$$i \ll r_i \theta. \quad (20)$$

* Приведенный расчет относится к полным энергиям реакции.

** Вывод этот нельзя безоговорочно перенести на упоминаемый Н. И. Кобозевым [13], стр. 124) случай взаимодействия ртути со свободным атомарным водородом («атомарно-водородный электрод»). Так как в энергию активации обратной реакции (13б) входит величина энергии адсорбции водорода, убывающая по мере удаления адсорбированного атома от его положения равновесия на поверхности металла, то вероятность ионизации атома водорода, находящегося вблизи поверхности металла, но не занявшего еще положения равновесия, должна быть значительно больше вероятности ионизации адсорбированного атома. Относительная вероятность реакций атомарного водорода вблизи поверхности металла с образованием иона H_3O^+ по уравнению (13б) или молекулы H_2 по уравнению (17) определится в этом случае потенциалом электрода.

Так как $\theta < 1$, $i \ll r_i$. В этом случае, однако, из уравнения (29) Н. И. Кобозева получается

$$\theta \approx \sqrt{\frac{i}{2r_i}}, \quad (24)$$

вместо $\theta = 0,5$, как это полагает Н. И. Кобозев. Последний вывод Н. И. Кобозева основан, таким образом, как и в других случаях, только на использовании взаимно несогласованных допущений*. Закрывающийся в уравнении (21) результат имеет существенное значение для оценки адсорбционной теории Н. И. Кобозева. Действительно, переход от уравнения (10), непосредственно вытекающего из теории Н. И. Кобозева, к уравнению (6), лежащему в основе сопоставления «адсорбционной» теории с опытными данными, в случае катодов с электрохимическим механизмом десорбции возможен только при допущении равенства $\theta = 0,5$. Последнее, как только что было показано, противоречит предпосылкам теории Н. И. Кобозева.

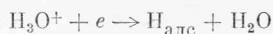
Мы полагаем, что электрохимическая десорбция является основным механизмом удаления адсорбированного водорода с поверхности катодов с высоким перенапряжением. Однако, как было указано в сообщении [3], наряду с электрохимической десорбцией может иметь значение и удаление по рекомбинационному механизму. Скорость последнего была вычислена при помощи уравнения М. И. Темкина [36] и оказалась соответствующей плотности тока.

$$i_{\text{рек}} = 5 \cdot 10^{10} \text{ э/см}^2 \quad (22)$$

в предположении, что процесс десорбции не нарушает беспорядочного расположения атомов на поверхности. Это условие должно быть всегда выполнено, если выполняется допущение Н. И. Кобозева о равновесии (13) между ионами раствора и адсорбированными Н-атомами, поскольку обмен между адсорбированными атомами и ионами должен полностью обеспечить такое беспорядочное расположение, независимо от скорости поверхностной диффузии. Поэтому Н. И. Кобозев для построения внутренней согласованной теории перенапряжения должен был бы исходить из уравнения (22) или эквивалентного ему, а не из своих уравнений (10) и (18), [3], ч. 2), приводящих к гораздо более низким значениям скорости рекомбинации. Это наше соображение не опровергается, но полностью замалчивается Н. И. Кобозевым [3].

С точки зрения теории замедленного разряда рекомбинация должна нарушать беспорядочное распределение адсорбированных атомов, которое восстанавливается при отсутствии равновесия (13) лишь поверхностной миграцией. Поэтому уравнение (22) дает лишь верхний предел скорости рекомбинационной десорбции. Если принять энергию активации поверхностной миграции равной $\beta \varphi_{\text{MeH}}$, где β — некоторое дробное число, как это делает Н. И. Кобозев **, то элементарный расчет ***

* В изложении вопроса об электрохимической десорбции Н. И. Кобозева имеет-ся еще ряд неправильностей. Укажем на одну из них. Н. И. Кобозев ([3], стр. 446—447) приписывает нам предположение, согласно которому «все адсорбированные на катоде Н-атомы спарены с электронами в комплексы Н⁻». Такое предположение высказывалось Гейровским [30], но никогда не делалось нами. Для исправления этого допущения, нами не сделанного, Н. И. Кобозев вводит коэффициент α_e (α_e — «среднее число электронов, приходящееся на участок поверхности, равной площади Н-атома»). В действительности этот удивительный коэффициент никому не нужен. Реакция разряда



протекает, как было показано М. И. Темкиным [28], адиабатически, т. е. при всех сменяющих друг друга в ходе реакции конфигурациях атомных ядер, электроны движутся так, что обеспечивают в каждый момент состоянии наименьшей энергии для данной конфигурации ядер. Концентрация электронов поэтому вообще не входит в кинетические уравнения. Тот же вывод можно распространить и на реакцию электрохимической десорбции (17).

** Под φ_{MeH} Н. И. Кобозев, повидимому, понимает здесь полную, а не свободную энергию связи. В уравнениях, в которые входит величина $\beta \varphi_{\text{MeH}}$, частотному фактору нужно, следовательно, приписывать значение $\nu = 10^{13}$ (ср. примечание на стр. 1858—1859).

*** Действительно, следуя Н. И. Кобозеву, примем, что атом Н за 1 сек. $\nu_{\text{H}} e^{-\beta \varphi_{\text{MeH}}/RT}$ раз перескакивает с места на место (ср. примечание на стр. 444, [3]). Так как $\theta \ll 1$ и принимается, что каждый атом имеет 6 соседей (стр. 443), то доля общего числа мест, равная 6θ , дает число мест, соседних с каким-либо атомом Н. Попадание атома Н на одно из этих мест приводит к рекомбинации и десорбции. Таким образом, математическое ожидание рекомбинации за 1 сек. на один атом равно

$$\nu_{\text{H}} e^{-\beta \varphi_{\text{MeH}}/RT} \cdot 6\theta.$$

приводит при $\theta \ll 1$ к выражению для скорости десорбции:

$$i_{\text{рек}} = 6 \cdot 10^{10} e^{-\beta \varphi} \text{MeH} / RT \theta^2. \quad (23)$$

Этот результат близок к выражению для $i_{\text{рек}}$, полученному Н. И. Кобозевым и Н. И. Некрасовым [2] и Н. И. Кобозевым ([3], стр. 442), несколько отличающемся от него величиной численного коэффициента ($6 \cdot 10^{10}$ вместо $2,4 \cdot 10^{10}$). Н. И. Кобозев считает, однако, правильным не уравнение (23), или близкое к нему, а иное соотношение, которое приводит к значительно меньшей скорости рекомбинационной десорбции, а именно, по Н. И. Кобозеву ([3], ч. 2, уравнение (19))

$$i_{\text{рек}} = 1,5 \cdot 10^{10} e^{-\beta \varphi} \text{MeH} / RT \theta^{2,5}. \quad (24)$$

Вывод последнего уравнения, однако, ошибочен. Н. И. Кобозев принимает, что атом водорода лишь тогда может встретить другой атом, когда он продиффундирует от своего первоначального места на расстояние, равное среднему расстоянию между соседними атомами. В действительности, так как атомы распределены по всей поверхности, для движущегося атома с самого начала имеется некоторая вероятность встретить другой атом водорода, и эта вероятность существенно не меняется, независимо от того, насколько далеко атом ушел от своего первоначального положения.

Для практического использования уравнения (23) необходимо знать величину β . Н. И. Кобозев, основываясь на опытных значениях энергии активации диффузии водорода в платине, палладии и железе, принимает $\beta = 0,5$. Этот вывод также ошибочен. Опытные значения коэффициентов диффузии, из температурной зависимости которых были вычислены упомянутые энергии активации, относятся к диффузии в объеме твердого тела, а не к поверхностной миграции. Данные об энергиях активации поверхностной миграции чрезвычайно скудны, а для адсорбированного водорода полностью отсутствуют. Баррер [31] считает, что отношение энергии активации поверхностной миграции к теплоте испарения адсорбированного слоя лежит между $1/3$ и $1/6$, что в среднем соответствует $\beta = 0,25$, вместо $\beta = 0,5$ по Н. И. Кобозеву. Такое различие весьма существенно для последующих расчетов. Однако, до получения опытных данных по скорости поверхностной миграции адсорбированного водорода все упомянутые расчеты приходится считать весьма произвольными. Поэтому мы и ограничились в [4] указанием верхнего предела скорости рекомбинационной десорбции, определяемого уравнением (23). На основании имеющегося материала можно пока сделать только тот вывод, что при малых заполнениях поверхности основное значение в процессе удаления адсорбированного водорода нужно приписать электрохимической десорбции, а по мере увеличения θ приобретает значение и рекомбинационный механизм.

Теория замедленного разряда

В [3] наряду с изложением новой теории Н. И. Кобозева имеется ряд критических замечаний по поводу теории замедленного разряда, на которых мы еще не останавливались. По Н. И. Кобозеву, не существует «ни одного опытного факта... однозначно доказывающего заторможенность разряда H_3O^+ -ионов» (стр. 117), «теория замедленного разряда не объясняет различия в константе a для разных металлов», перенапряжение по этой теории «не имеет общего механизма: для предельной группы катодов оно обязано замедленному разряду H_3O^+ -ионов, а для металлов 8-й группы — замедленности рекомбинационного процесса» (стр. 127), «теория замедленного разряда Фольмера оставляла совсем без внимания судьбу выделяющихся на катоде Н-атомов. Этот же недостаток свойственен и развитию этой теории в работах А. Н. Фрумкина с сотрудниками» (стр. 438) и т. д. Мы здесь можем лишь очень кратко ответить на эти небоснованные утверждения:

1. Опытное подтверждение теории замедленного разряда дается, в первую очередь, определением зависимости скорости электрохимического процесса при различных потенциалах от состава раствора [32, 16, 17]. Эти измерения позволяют в ряде случаев произвести количественную проверку выводов из теории замедленного разряда, не

Число атомов Н на 1 см^2 равно

$$c_{\text{H}} = 6 \cdot 10^{15} \cdot \theta.$$

Отсюда скорость рекомбинации

$$v_{\text{рек}} = 6 \cdot 10^{15} \cdot v_{\text{H}} e^{-\beta \varphi} \text{MeH} / RT \cdot 6\theta^2 = 6 \cdot 10^{15} \cdot 10^{13} e^{-\beta \varphi} \text{MeH} / RT \cdot 6\theta^2.$$

Для плотности тока рекомбинации получаем отсюда

$$i_{\text{рек}} = \frac{v_{\text{рек}} F}{N} = \frac{10^{15}}{6 \cdot 10^{23}} \cdot 6 \cdot 10^{15} \cdot 10^{13} \cdot 6\theta^2 e^{-\beta \varphi} \text{MeH} / RT = 6 \cdot 10^{10} \theta^2 e^{-\beta \varphi} \text{MeH} / RT.$$

вводя никаких произвольных постоянных, причем обнаруживается полное согласие с опытом. В этой же области теория замедленного разряда позволила предсказать ряд качественно новых явлений, которые были затем подтверждены экспериментально (влияние на перенапряжение адсорбирующихся катионов и анионов, различное влияние катионов в кислых и щелочных растворах и др.). Другого рода подтверждение теории замедленного разряда дает непосредственным исследованием кинетики стадии разряда, которое оказывается возможным в случае металлов, хорошо адсорбирующих или растворяющих водород (платина, палладий) [20]. Наконец, как это было разобрано выше, наблюдаемые значения постоянной b в уравнении Тафеля при малых заполнениях поверхности адсорбированным водородом могут быть объяснены только при помощи теории замедленного разряда.

В отличие от теории замедленного разряда, в теории Н. И. Кобозева влияние состава раствора вообще не рассматривается и не учитывается; все многообразие адсорбционных явлений на катоде, в которых принимают участие не только атомы водорода, но и катионы, анионы и нейтральные молекулы растворенных веществ, а иногда и атомы кислорода, сводится этой теорией к адсорбции водорода. Из существующих в настоящее время теорий перенапряжения теория Н. И. Кобозева наименее заслуживает наименование «адсорбционной».

2. Теория замедленного разряда рассматривает кинетические закономерности основной электрохимической стадии, имеющей во всех электродных процессах, и поэтому является естественной составной частью всякого разумного построения электрохимической кинетики. Этим, однако, не исключается необходимость кинетического рассмотрения других стадий электродного процесса, предшествующих акту разряда или следующих за ним. Применение теории замедленного разряда к другим электрохимическим реакциям, например, электровосстановлению кислорода, дало уже ряд ценных результатов. В противоположность этому, теория Н. И. Кобозева — специфическая теория процесса выделения водорода, который неправильно противопоставляется всем остальным электрохимическим реакциям. Тщетность попыток Н. И. Кобозева приписать выделяющемуся на катоде водороду роль универсального носителя восстановительной активности, отбрасывающих нас ко временам Ферстера [33], в свете новых опытных данных по реакциям электровосстановления совершенно очевидна.

3. С точки зрения теории замедленного разряда, реакция разряда иона водорода протекает всегда с измеримой скоростью и должна учитываться, как кинетическая стадия, независимо от природы металла. Однако в случае металлов, хорошо адсорбирующих водород, скорость этой стадии может быть настолько большой, что более медленными оказываются десорбционные стадии процесса. Необходимость признания различия в поведении металлов с высоким и низким перенапряжением определяется опытными данными и не зависит от выбора теоретического толкования. Различие это в такой же мере, как и в теории замедленного разряда, сохраняется и в теории Н. И. Кобозева, хотя и истолковывается им иначе (как качественное различие в механизме десорбции).

4. Соотношения между скоростью выделения водорода и физическими свойствами металла лучше объясняются теорией замедленного разряда, чем «адсорбционной» теорией Н. И. Кобозева, из которой не может быть выведено основное соотношение между величиной перенапряжения и энергией связи металл — водород [уравнение (6)].

5. В противоположность утверждению Н. И. Кобозева, при развитии теории замедленного разряда вопросу о механизме удаления атомов водорода всегда уделялось внимание. Уже в работе Эрдей-Груца и Фольмера [34] было указано, что атомы водорода удаляются с поверхности ртутного катода электрохимической десорбцией. Сопоставление различных механизмов удаления адсорбированных атомов H (электрохимическая десорбция, рекомбинация) производилось и в ряде последующих работ, в которых эта теория развивалась [29, 20, 35].

Выводы

В настоящем сообщении показано:

1. Допущения, на основе которых построена «адсорбционная» теория Н. И. Кобозева, частью заведомо ошибочны, как предположение о пропорциональности активности водорода, адсорбированного на ртути, квадрату его концентрации при любых значениях последней, частью противоречат опытным данным, как предположение о пропорциональности активности водорода, адсорбированного на платине, его концентрации при значительных заполнениях поверхности, частью взаимно не согласованы, как допущения, относящиеся к термодинамическому и кинетическому поведению адсорбированного водорода в случае катодов с высоким перенапряжением.

2. В отличие от теории перенапряжения Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова, а также от теории замедленного разряда, «адсорбционная теория» Н. И. Кобозева не позволяет установить хотя бы качественно однозначной связи между величиной перенапряжения и энергией адсорбции водорода на металле. В результате использования вышеуказанных допущений о свойствах адсорбированного водорода Н. И. Кобозеву приходится принять, что увеличение энергии адсорбции водорода на металле может привести, в зависимости от механизма десорбции, как к снижению, так и к возраста-

нию перенапряжения. Попытка согласовать выводы из допущения о существовании равновесия между ионами H_3O^+ в растворе и атомами Н, адсорбированными на катоде, с опытными значениями коэффициента b в уравнении Тафеля приводит Н. И. Кобозева, таким образом, к фактическому отказу от основного результата его прежних работ.

3. Соотношение между величиной перенапряжения и энергией связи $\text{Me} - \text{H}$, которое естественно обосновывается теорией замедленного разряда:

$$\eta = \text{const} - \varphi_{\text{MeH}}$$

не может быть выведено из предпосылок теории Н. И. Кобозева ни при допущении эмиссионного механизма, ни при допущении электрохимического механизма десорбции. Эмпирические соотношения между величиной перенапряжения и некоторыми константами, характеризующими физические свойства металлов, следовательно, лучше объясняются теорией замедленного разряда, чем теорией Н. И. Кобозева, и поэтому не могут рассматриваться, как подтверждение последней.

4. Содержание нового варианта теории Н. И. Кобозева противоречит предложенному для него автором названию «адсорбционная» теория, так как теория эта совершенно не учитывает опытных данных по адсорбционным явлениям на электродах и зависимости их от состава раствора, ограничиваясь *ad hoc* придуманными и взаимно несогласованными допущениями о свойствах адсорбированного водорода.

5. Из предположения Н. И. Кобозева о существовании равновесия между ионами H_3O^+ в растворе и атомами Н, адсорбированными на катоде, однозначно вытекает соотношение между величиной перенапряжения η и максимально возможной скоростью испарения Н атомов $i_{\text{эмисс}}$ (А/см^2):

$$\eta = 1,78 + 0,059 \lg i_{\text{эмисс}},$$

показывающее, что процесс испарения Н-атомов не может иметь никакого значения для токоотвода при осуществимых в обычных условиях значениях перенапряжения.

Этот вывод не зависит от каких-либо допущений о величине энергии связи $\text{Me} - \text{H}$ и об уравнении состояния адсорбированного водорода. Поэтому выкладки Н. И. Кобозева, относящиеся к величине φ_{MeH} и показателю n , не могут опровергнуть расчета максимальной возможной скорости испарения атомов Н, данного нами ранее.

6. Основной реакцией, благодаря которой происходит удаление адсорбированных Н-атомов с поверхности электрода при малых заполнениях, является электрохимическая десорбция; по мере увеличения заполнения приобретает значение и процесс рекомбинации.

7. Существование верхнего предела постоянной a в уравнении Тафеля ($a = 1,5 - 1,6 \text{ В}$), вычисленного на основании «адсорбционной» теории перенапряжения, опровергается результатами опытов, в которых были найдены значения a , достигающие до $1,9 \text{ В}$.

8. Круговой процесс, приводимый Н. И. Кобозевым в доказательство того, что энергия адсорбции водорода на ртути не может превышать энергию связи $\text{Hg} - \text{H}$ в летучем гидриде ртути, не имеет никакого отношения к рассматриваемому вопросу, так как определяет величину энергии связи $\text{Hg} - \text{H}$ в гипотетическом жидком гидриде ртути, а не энергию адсорбции атома Н на поверхности металлической ртути.

9. Несмотря на повторное утверждение Н. И. Кобозевым обратного, в рамках первого начала термодинамики нельзя решать задач, относящихся к свободной энергии.

Москва

Поступила
22. VII. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, З. А. Иоффа, В. С. Багоцкий, Журн. физ. химии, 25, 1117, 1951.
2. Н. И. Кобозев, Н. И. Некрасов, Z. Elektrochem., 36, 529, 1930.
3. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 112, 438, 1952.
4. Н. И. Кобозев, В. В. Монабланова, Журн. физ. химии, 6, 308, 1935; 7, 645, 1936.
5. Н. И. Кобозев, Ю. М. Гольдфельд, Журн. физ. химии, 10, 261, 1937; 15, 257, 275, 1941.
6. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 25, 1111, 1951.
7. А. Н. Фрумкин, Сборник работ Физ.-хим. ин-та им. Л. Я. Карпова, 4, 56, 1925.
8. А. Н. Фрумкин, Acta phys. chim. UR SS, 18, 23, 1943.
9. В. С. Багоцкий, З. А. Иоффа, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 21, 241, 1947.
10. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 15, 296, 1941.

11. А. Н. Фрумкин, В. А. Плесков, Математика и естествознание в СССР, Изд-во АН СССР, 1938, стр. 440; А. Н. Фрумкин, Советская химия за 25 лет, Изд-во АН СССР, 1944, стр. 139.
12. I. Horvuti, M. Polanyi, Acta phys. chim. URSS, 2, 505, 1935.
13. А. Н. Фрумкин, Z. phys. Chem. (A), 160, 116, 1932.
14. А. И. Шатенштейн, Теории кислот и оснований, Госхимиздат, 1949.
15. R. Parsons, J. O'M. Bockris, Trans. Farad. Soc., 47, 914, 1951.
16. В. С. Багоцкий, И. Е. Яблокова, Журн. физ. химии, 23, 413, 1949.
17. О. Л. Капдан, З. А. Иофа, Журн. физ. химии, 26, 193, 201, 1952.
18. И. Е. Яблокова, Диссертация, МГУ им. М. В. Ломоносова, 1951.
19. А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, Acta phys. chim. URSS, 3, 781, 1935.
А. Н. Фрумкин, Проблемы кинетики и катализа. VI. Гетерогенный катализ, 1949, стр. 85, Изд-во АН СССР.
20. А. Н. Фрумкин, Н. А. Аладжалова, Журн. физ. химии, 18, 268, 1944.
П. И. Долин, Б. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 14, 907, 1940.
21. В. С. Иоффе, Успехи химии, 12, 438, 1943.
22. D. Eley, Farad. Soc. Discussions, 8, 34, 1950.
23. L. Pauling, Journ. Amer. Chem. Soc., 54, 988, 3570, 1932.
24. П. И. Лукирский и С. Рыжанов, Z. f. Phys, 75, 219, 1932.
П. И. Лукирский, О фотоэффекте, М.—Л., 1933.
25. J. O'M. Bockris, Farad. Soc. Discussions, 1, 133, 1947; Nature, 159, 539, 1947.
26. К. Херинг и М. Никольс, Термоэлектронная эмиссия, ГИИЛ, 1950.
27. В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, ДАН, 53, 443, 1946.
28. М. И. Темкин, Доклад на 3-м совещании по электрохимии, Москва, 1950.
29. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 10, 568, 1937.
30. J. Neugevsky, Rec. Trav. chim. Pays-Bas., 46, 582, 1927.
31. Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, Изд. инос. лит., Москва, 1948.
32. Например, Б. В. Эршлер, Изв. АН СССР, ОХН, 245, 1946; А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 24, 244, 1950.
33. F. Förster, Elektrochem. wässriger Lösungen, 3-е изд., 1922, стр. 570.
34. T. Erdey-Gruz, M. Volmer, Z. phys. Chem. (A), 50, 209, 1930.
35. П. Д. Луковцев, Журн. физ. химии, 21, 589, 1947.
36. М. И. Темкин, Журн. физ. химии 11, 169, 1938