

О СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМ ЧИСЛЕ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА *

[Доклады Академии наук СССР, 1958, т. 119, № 2, с. 318—321]

В последнее время в литературе [1—7] неоднократно рассматривался вопрос о применимости критерия, предложенного в несколько иной форме впервые Дз. Хориути и М. Юкасимой [8] для выяснения механизма и природы медленной стадии реакции перехода ионов водорода в молекулярный водород $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$. Указанные авторы исходили из соотношения

$$\vec{i}/\overleftarrow{i} = f(\eta) = \exp(\lambda\eta), \quad (1)$$

где $\vec{i}$ и $\overleftarrow{i}$ — соответственно скорости перехода водорода из раствора в газовую фазу и в обратном направлении на 1 см^2 поверхности (в электрических единицах); η — катодное перенапряжение, деленное на RT/F ; λ — число, характеризующее процесс.

В настоящее время в качестве критерия обычно рассматривается стехиометрическое число v , равное $2/\lambda$. Число это выражает, сколько раз должна быть повторена наиболее медленная стадия для однократного прохождения суммарного процесса. Из (1) следует, что

$$v = 2 \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{\eta=0} i_0 = \frac{2}{f'(0)}, \quad (2)$$

где i — суммарный ток реакции катодного выделения H_2 ; i_0 — ток обмена при $\eta=0$. Использование значений v , полученных с помощью уравнения (2), в ряде случаев привело к спорным результатам, особенно при предположении, что выделение водорода происходит по механизму электрохимической десорбции. В этом случае [9]

$$i = v_1 - v_2 + v_3 - v_4 = 2(v_1 - v_2) = 2(v_3 - v_4), \quad (3)$$

где v_1 и v_2 — соответственно скорости прямой и обратной реакций стадии разряда — ионизации $\text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{H}_{\text{адс}}$, а v_3 и v_4 — скорости прямой и соответственно обратной реакций стадии электрохимической десорбции — адсорбции $\text{H}_{\text{адс}} + \text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$.

Если предположить, что поверхность электрода однородна и что перемещение по ней $\text{H}_{\text{адс}}$ не связано с заметной энергией активации, то величины v

* Впервые дан полный анализ величины стехиометрического числа двухстадийной реакции на примере последовательности стадий разряд — десорбция. Показано, что в определенных условиях стехиометрическое число не совпадает с числом повторений медленной стадии и может принимать, вообще говоря, произвольные значения. Впервые рассмотрено различие между стехиометрическими числами, определенными с помощью истинных величин токов обмена (находимых, например, методом меченых атомов) и токов обмена, найденных экстраполяцией тафелевских прямых. Данная работа положила начало строгому применению метода стехиометрических чисел в электрохимической и, шире, в химической кинетике (обзор дальнейшего развития теории см. в монографии: Двойной слой и электродная кинетика/Под ред. В. Е. Казаринова. М.: Наука, 1981, с. 198—282).

В оригинале статьи были перепутаны индексы I и II в уравнении (11) и в тексте следующего за ним абзаца. В данном издании опечатка исправлена. — *Примечание редакколлегии.*

могут быть выражены уравнениями (отталкивательные силы между адсорбированными частицами и так называемые ψ_1 -эффекты здесь не учитываются)

$$v_1 = k_1(1 - \theta) = k_1^0 \exp(\alpha_1 \eta)(1 - \theta), \quad (4a)$$

$$v_2 = k_2 \theta = k_2^0 \exp(-\beta_1 \eta) \theta, \quad (4б)$$

$$v_3 = k_3 \theta = k_3^0 \exp(\alpha_2 \eta) \theta, \quad (4в)$$

$$v_4 = k_4(1 - \theta) = k_4^0 \exp(-\beta_2 \eta)(1 - \theta), \quad (4г)$$

где $\alpha_1 + \beta_1 = \alpha_2 + \beta_2 = 1$; θ — степень заполнения поверхности атомарным водородом; k_1^0 , k_2^0 , k_3^0 и k_4^0 для раствора определенного состава — постоянные, связанные соотношением

$$k_2^0 k_4^0 = k_1^0 k_3^0. \quad (5)$$

Поскольку различие между α_1 и α_2 должно быть невелико, в дальнейшем для упрощения расчетов мы примем $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ и $\beta_1 = \beta_2 = \beta$. Согласно Дж. Бокрису и др. [4, 7], при электрохимической десорбции $v=1$. По П. Д. Луковцеву [1], v лежит между пределами 1 и 2¹. К. Феттер [5], ограничившийся рассмотрением случая малого θ , считает, что значение $v=1$ вытекает из уравнений электрохимической кинетики, только если ток обмена стадии разряда — ионизации $(i_0)_I$ мал по сравнению с током обмена стадии десорбции — адсорбции $(i_0)_{II}$. В связи с этими расхождениями нам казалось целесообразным подвергнуть вопрос повторному рассмотрению. Предварительно укажем на некоторые ранее выведенные соотношения [9].

Из условия постоянства θ во времени вытекает согласно (4):

$$\theta = (k_1 + k_4)(k_1 + k_2 + k_3 + k_4)^{-1}. \quad (6)$$

Далее:

$$(i_0)_I = k_1^0 k_2^0 (k_1^0 + k_2^0)^{-1}; \quad (i_0)_{II} = k_1^0 k_3^0 (k_1^0 + k_2^0)^{-1}. \quad (7)$$

Отношение $k_2^0/k_3^0 = (i_0)_I/(i_0)_{II}$ мы обозначим через γ . Определим теперь выражение $f(\eta)$. Как указано в [1, 3],

$$\vec{i} = v_1 v_3 (v_2 + v_3)^{-1} + v_3; \quad \overleftarrow{i} = v_2 v_4 (v_2 + v_3)^{-1} + v_4, \quad (8)$$

$$f(\eta) = \vec{i}/\overleftarrow{i} = (v_1 v_3 + v_2 v_3 + v_3^2)(2v_2 v_4 + v_3 v_4)^{-1}. \quad (9)$$

Подставляя в (9) значения v из (4а) — (4г) и выражая θ через величины k^0 согласно (6) и (4) с учетом (5), находим после элементарных преобразований²

$$f(\eta) = (2\gamma \exp \eta + 1)[2\gamma \exp(-\eta) + 1]^{-1}; \quad f'(0) = 4\gamma(1 + 2\gamma)^{-1}. \quad (10)$$

Из (10) и (2) следует

$$v = 1 + \frac{1}{2}\gamma = 1 + (i_0)_{II} (2(i_0)_I)^{-1}. \quad (11)$$

Таким образом, $v=1$ только в том случае, когда $(i_0)_{II} \ll (i_0)_I$; если $(i_0)_{II} \gg (i_0)_I$, v может быть сколь угодно велико. Этот результат не должен

¹ В отличие от других цитированных исследований, в [1, 3] рассматривается электрохимическая десорбция с неоднородной поверхности, характеризующейся логарифмической изотермой адсорбции.

² Соотношение, эквивалентное (10), было впервые дано в [3].

вызывать удивление. Действительно, из (8) следует

$$i_0 = (i_0)_I (i_0)_{II} [(i_0)_I + (i_0)_{II}]^{-1} + (i_0)_{II} = (i_0)_{II} (1 + 2\gamma) (1 + \gamma)^{-1} = (i_0)_I (1 + 2\gamma) [\gamma (1 + \gamma)]^{-1}. \quad (12)$$

Если $\gamma \gg 1$, то $i_0 = 2(i_0)_{II}$; если же $\gamma \ll 1$, то $i_0 = (i_0)_{II} = \gamma^{-1}(i_0)_I$.

Из (2), учитывая (10) и (12), находим

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial i}\right)_{\eta=0} = (1 + \gamma) [4\gamma (i_0)_{II}]^{-1} = (1 + \gamma) [4(i_0)_I]^{-1} = 1/4 [(i_0)_I^{-1} + (i_0)_{II}^{-1}]. \quad (13)$$

Согласно (12) и (13) наличие значительного тока обмена второй стадии $(i_0)_{II}$ при малом $(i_0)_{II}$ обеспечивает высокое значение суммарного тока обмена, но не малую поляризуемость электрода. Для случая малого заполнения θ уравнение (13) было уже выведено в [5].

Приведенный здесь расчет величины v не дает, однако, правильного представления о значении величин v , приведенных в литературе. Дело в том, что хотя в принципе непосредственное опытное определение величины i_0 с помощью изотопов водорода и осуществимо³, но на практике при определении величины v обычно пользуются значением не истинного, а «экстраполированного» тока обмена. А именно, на опытной η , $\lg i$ -кривой отыскивают прямолинейный участок и, предполагая, что при значениях η , соответствующих этому участку, величиной $\vec{i}$ можно пренебречь по сравнению с $\vec{i}$, находят i_0 , экстраполируя η , $\lg i$ -кривую до значения $\eta = 0$. На возможное различие между «истинным» и «экстраполированным» токами обмена было впервые обращено внимание в [2, 3]. Опытное сопоставление этих величин для реакции выделения водорода было проведено, по-видимому, только один раз и с не очень большой точностью [10].

Определим, какие значения должна принимать величина v при использовании экстраполированных значений тока обмена $(i_0)_e$. Для отличия от ранее найденных значений введем для этой величины обозначение v' :

$$v' = 2 \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{\eta=0} (i_0)_e. \quad (14)$$

Величина $(i_0)_e$ существенно зависит от того, какими скоростями v можно пренебречь в интервале значений η , в котором наблюдается прямолинейный ход η , $\lg i$ -кривой. Предположим сначала, что $\gamma \gg 1$ (замедленная десорбция). Тогда согласно (4) $k_4^0 \ll k_1^0$ и согласно (4а) и (4г) $k_4 \ll k_1$. При не слишком больших η ($\eta \ll \lg \gamma$) из условий $\gamma \gg 1$, т. е. $k_3^0 \ll k_2^0$, вытекает также $k_3 \ll k_2$. В том же интервале значений η уравнение (6) превращается в

$$\theta = k_1(k_1 + k_2)^{-1} = k_1^0 \exp \eta (k_1^0 \exp \eta + k_2^0)^{-1}, \quad (15)$$

откуда согласно (3), (4в), (4г) и (5)

$$i = 2(v_3 - v_4) = 2k_1^0 k_3^0 \{ \exp [(1 + \alpha) \eta] - \exp (-\beta \eta) \} (k_1^0 \exp \eta + k_2^0)^{-1}. \quad (16)$$

При $\eta \gg 1$ из (16) следует

$$i = 2k_1^0 k_3^0 \exp [(1 + \alpha) \eta] (k_1^0 \exp \eta + k_2^0)^{-1}; \quad (i_0)_e = 2(i_0)_{II} = i_0. \quad (17)$$

³ Последнее не может быть, однако, очень точным, так как использование полученных данных требует знания изотопного фактора, который приходится определять из величины коэффициента разделения при значительных катодных перенапряжениях, т. е. в условиях, существенно отличных от условий определения i_0 .

Из (17) и (13) при $\gamma \gg 1$ следует

$$v' = 2 \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{\eta=0} (i_0)_e = 1. \quad (18)$$

Если предположить, что $\gamma \ll 1$ (замедленный разряд), то, повторяя те же рассуждения, что и выше, находим, что при не слишком больших η ($\eta \ll \lg \gamma^{-1}$) можно пренебречь k_2 по сравнению с k_3 и пренебречь k_1 по сравнению с k_4 и, следовательно, согласно (6), (5), (3), (4a), (4b), (7) и (12)

$$\theta = k_4 (k_3 + k_4)^{-1} = k_1^0 (k_1^0 + k_2^0 \exp \eta)^{-1}, \quad (19)$$

$$i = 2(v_1 - v_2) = 2k_1^0 k_3^0 \{ \exp [(1 + \alpha) \eta] - \exp (-\beta \eta) \} [k_1^0 + k_2^0 \exp (\beta \eta)]^{-1}; \quad (20)$$

$$(i_0)_e = 2(i_0)_I = 2\gamma i_0.$$

Из (20) следует, что, в отличие от ранее рассмотренного случая, при $\gamma \ll 1$ экстраполированный ток обмена не равен истинному. Из (20), (14) и (13) следует, что при $\gamma \ll 1$ $v' = 1$.

Таким образом, если скорости первой и второй стадий отличаются по порядку величины и при экстраполяции используется участок $\eta, \lg i$ -кривой, для которого выполняется условие $\eta \ll |\lg \gamma|$, найденное из экстраполированного тока обмена значение v' равно 1. То же значение v' получается, если для экстраполяции использовать не катодную, а анодную ветвь $\eta, \lg i$ -кривой. Заметим, что для того чтобы выражения в правой части уравнений (16) и (20) при $\eta \gg 1$ соответствовали линейной зависимости между η и $\lg i$, на основе которой обычно проводится экстраполяция, необходимо, чтобы первое слагаемое знаменателя было бы значительно меньше или значительно больше второго. Это условие, однако, отпадает, если рассматривать неоднородную поверхность с логарифмической изотермой адсорбции.

Предположим теперь, что γ близко к 1, т. е. что k_2^0 и k_3^0 — величины одного порядка⁴. Согласно (5) k_1^0 и k_4^0 также должны быть величинами одного порядка. В этом случае согласно (4) при $\eta \gg 1$ $k_4 \ll k_1$ и $k_2 \ll k_3$ и, следовательно,

$$\theta = k_1 (k_1 + k_3)^{-1} = k_1^0 (k_1^0 + k_3^0)^{-1}, \quad (21)$$

$$i = v_1 + v_3 = \exp (\alpha \eta) 2k_1^0 k_3^0 (k_1^0 + k_3^0)^{-1}; \quad (i_0)_e = 2k_1^0 k_3^0 (k_1^0 + k_3^0)^{-1}. \quad (22)$$

Согласно (22), (14), (13) и (7)

$$v' = (1 + 1/\gamma) (k_1^0 + k_2^0) (k_1^0 + k_3^0)^{-1}. \quad (23)$$

В частном случае $k_2^0 = k_3^0$, т. е. $\gamma = 1$, $v' = 2$.

Если для экстраполяции использовать анодную ветвь $\eta, \lg i$ -кривой, то выражение v' отличается от (23), а именно в знаменателе вместо $k_1^0 + k_3^0$ стоит $k_2^0 + k_4^0$.

Если η достаточно велико, а именно $\eta \gg |\lg \gamma|$, то величины k_2 и k_4 в (6) всегда можно опустить, что приводит в общем случае к уравнениям (22) и (23), как уже показано в [12]. На возможность получения двух различных значений $(i_0)_e$ (и, следовательно, двух значений v') экстраполяцией различных участков катодной ветви $\eta, \lg i$ -кривой было уже указано в [5].

⁴ Такое допущение не следует считать искусственным. Действительно, из ориентировочных расчетов, приведенных в другом месте [11], следует, что энергии активации процесса ионизации и электрохимической десорбции $H_{адс}$ при равновесном потенциале должны быть близки между собой, если $\alpha = 0,5$.

[Дополнение при корректуре (1958 г. — *Редколлегия*). После окончания настоящей статьи в печати появилась работа А. Макридеса [13], в которой также, хотя и с иной точки зрения, рассматривается вопрос о значении стехиометрического числа при наличии электрохимической десорбции. Выводы автора о зависимости этого числа от отношения γ совпадают с нашими выводами, относящимися к величине v' . Автор не указывает на различие между v' и v , так что на основании цитированной работы следовало бы предположить, что выводы эти могут быть отнесены к величине v , что не всегда правильно.

Поступила 24 декабря 1957 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Луковцев П. Д. — Журн. физ. химии, 1947, т. 21, № 4, с. 469—477.
2. Луковцев П. Д., Левина С. Д. — Журн. физ. химии, 1947, т. 21, № 5, с. 599—612.
3. Луковцев П. Д. Механизм перенапряжения водорода в никеле: Дис. ... канд. хим. наук. М., 1940, 135 с.
4. Bockris J. O'M. — In: Modern aspects of electrochemistry/Ed. J. O'M. Bockris, B. E. Conway. Washington, Butterworth: Acad. press, 1954, p. 180—276; Bockris J. O'M., Potter E. — J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ., 1956, vol. 4, N 1, p. 50—54; N 3, p. 256—258; Pentland N., Bockris J. O'M., Sheldon E. — J. Electrochem. Soc., 1957, vol. 104, N 3, p. 182—194.
5. Vetter K. — Ztschr. Elektrochem., 1955, Bd. 59, N 5, S. 435—440.
6. Horiuti J. — J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ., 1957, vol. 5, N 1, p. 1—26; Horiuti J., Nakamura T. — Ztschr. phys. Chem. N. F., 1957, Bd. 11, N 5/6, S. 358—365; Horiuti J., Sugawara H. — J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ., 1956, vol. 4, N 1, p. 1—49.
7. Parsons R. — Trans. Faraday Soc., 1951, vol. 47, N 12, p. 1332—1344.
8. Horiuti J., Ikasima M. — Proc. Imp. Acad. Tokyo, 1939, vol. 15, N 2, p. 39—44.
9. Фрумкин А. Н. — Журн. физ. химии, 1957, т. 31, № 8, с. 1875—1890. — То же: Наст. кн., ст. 9.
10. Lewina S. — Acta physicochim. URSS, 1944, vol. 41, N 2, p. 294—295.
11. Фрумкин А. Н. — В кн.: Тр. Четвертого совещ. по электрохимии. (1—6 окт. 1956 г.). М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 135—136.
12. Фрумкин А. Н. — Журн. физ. химии, 1937, т. 10, № 4, с. 568—574. — То же: Наст. кн., ст. 3; Acta physicochim. URSS, 1937, vol. 7, N 4, p. 475—484.
13. Makrides A. — J. Electrochem. Soc., 1957, vol. 104, N 11, p. 677—681.