

А. Н. ФРУМКИН и Э. А. АЙКАЗЯН

КИНЕТИКА ИОНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Реакция ионизации молекулярного водорода на платиновом электроде представляет значительный интерес. Однако исследование ее механизма встречает ряд затруднений, в особенности в случае гладких электродов. Так, высокая чувствительность поверхностного состояния платины к условиям опыта (предварительная обработка электрода, чистота растворов и т. д.) значительно ухудшает воспроизводимость экспериментальных данных. Далее процесс ионизации водорода на платине протекает с большой скоростью. Поэтому в обычных условиях поляризации и размешивания скорость суммарного процесса лимитируется диффузией водорода к поверхности электрода. В результате большое количество выполненных работ [1—20] не привело еще к однозначным результатам по механизму этой реакции.

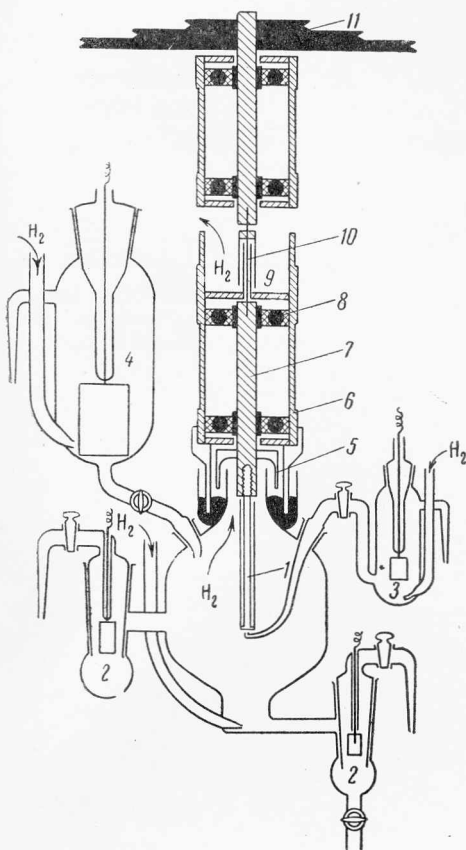
В настоящей работе методом снятия поляризационных кривых изучалась кинетика ионизации водорода на вращающемся дисковом Pt-электроде в растворах различного состава. Растворы, использованные в работе, содержали ионы водорода (или ионы OH^-) в высокой концентрации, значительно превышавшей концентрацию растворенного H_2 ; изменениями концентрации ионов водорода в околоэлектродном слое, вызванными прохождением тока, можно было поэтому пренебречь. Электрод в виде вращающегося диска в силу его некоторых особенностей [21] был нами выбран в качестве наиболее удобного для исследования перехода из диффузионной в кинетическую область. Часть полученных результатов была уже опубликована ранее в [16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема прибора изображена на фиг. 1. Поляризация исследуемого электрода 1 производилась в центральной части электролитической ячейки при помощи двух вспомогательных электродов 2 из платинированной платины. Перед подачей в ячейку электролит в сосуде 4 насыщался водородом и тщательно очищался методом адсорбции на платинированной Pt-сетке. Электродом сравнения служил водородный электрод в том же электролите 3. Вращение электрода осуществлялось приспособлением, конструкция которого благодаря небольшим размерам вращающихся деталей микрозатвора 9 позволяла достичь больших скоростей вращения (до 20000 об/мин) без нарушения герметичности системы. В качестве двигателя применялся синхронный электромотор мощностью 200 W. Исследуемый электрод, представляющий собой платиновый диск, прикрепленный на конце никелевого стержня, припаивался к стеклянной трубке таким образом, что рабочей поверхностью электрода оказывалась только нижняя поверхность Pt-диска. Исследуемые гладкий и платинированный Pt-электроды имели одинаковую геометрическую поверхность, равную 0,196 см². Истинная поверхность платинированного электрода по данным кривых заряжения превышала видимую в 25—30 раз.

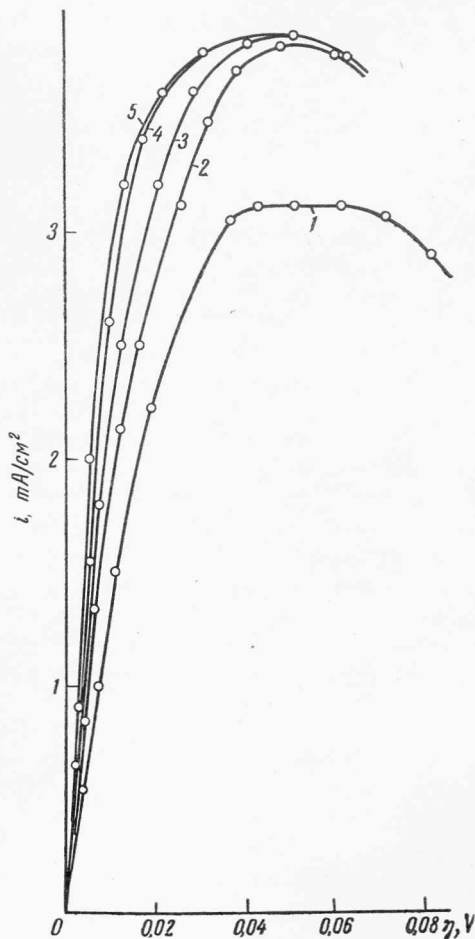
С целью достижения воспроизводимых результатов исследуемый электрод подвергался обработке, заключающейся в попеременной анодной и катодной поляризации в тщательно очищенной и насыщенной водородом $1N$ H_2SO_4 . Чистые растворы приготавливались, как в работе [16].

Как уже было показано [16], с увеличением скорости вращения скорость ионизации водорода на гладком Pt-электроде стремится к некото-



Фиг. 1. Прибор для поляризации:

1 — вращающийся Pt-дисковый электрод; 2 — вспомогательный электрод; 3 — электрод сравнения; 4 — сосуд для очистки и насыщения водородом исследуемых растворов; 5 — неподвижный ртутный затвор; 6 — металлический цилиндр; 7 — латунная ось; 8 — шарикоподшипник; 9 — жидкостный микрозатвор; 10 — стальная игла; 11 — шкив



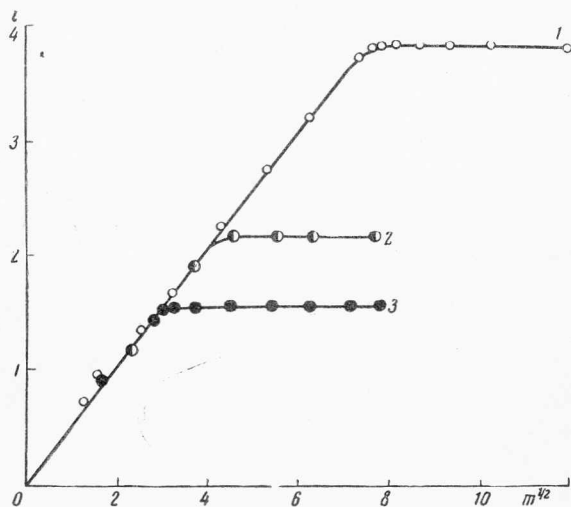
Фиг. 2. Кривые ионизации молекулярного водорода в $1N$ H_2SO_4 на гладком Pt-электроде:

1 — при скорости вращения 2400 об/мин; 2 — 8000 об/мин; 3 — 10000 об/мин; 4 — 15000 об/мин; 5 — 20000 об/мин

рому максимальному значению. Для достижения этого предела нами измерялись поляризационные кривые ионизации молекулярного водорода на гладком Pt-электроде при высоких скоростях вращения электрода в интервале от 4000 до 20000 об/мин в растворах $1N$ H_2SO_4 , $1N$ HCl , $1N$ HBr и $1N$ $KJ + 0,1N$ HCl . Такие кривые для случая $1N$ H_2SO_4 изображены на фиг. 2. В случае $1N$ HCl , $1N$ HBr и $1N$ $KJ + 0,1N$ HCl имеет место аналогичная картина. Плотность максимального тока составляла в случае H_2SO_4 $3,85$ mA/cm^2 , HCl — $2,18$ mA/cm^2 , HBr — $1,56$ mA/cm^2 и $1N$ $KJ + 0,1N$ HCl — $0,48$ mA/cm^2 . Максимальное значение тока при высоких скоростях вращения достигалось при $\eta \sim 45$ мВ. Величина тока при $\eta = 45 \pm 5$ мВ в случае $1N$ H_2SO_4 и $1N$ HCl оставалась посто-

янной в пределах 1% в течение 15—20 мин. В случае 1*N* HBr за то же время наблюдалось понижение, доходившее до 8%. Для получения воспроизводимых результатов кривые снимались с примерно постоянной скоростью наложения потенциала (20—25 мВ/мин.).

Если на оси ординат отложить значения тока, соответствующие различным скоростям вращения электрода при $\eta = 45$ мВ, а на оси абсцисс — корень квадратный



из числа оборотов электрода в секунду ($m^{1/2}$), то для растворов 1*N* H₂SO₄, 1*N* HCl и 1*N* HBr в случае гладкого платинового электрода получаются кривые, изображенные на фиг. 3.

Как видно из фиг. 3, при малых скоростях вращения электрода зависи-

Фиг. 3. Зависимость максимального тока ($\eta = 45$ мВ) от скорости вращения электрода:

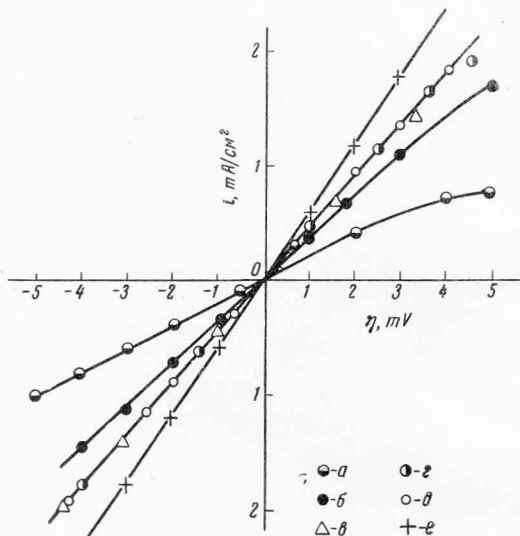
1 — 1*N* H₂SO₄; 2 — 1*N* HCl; 3 — 1*N* HBr (m — число оборотов в 1 сек).

мость между i и $m^{1/2}$ выражается прямой линией, что характерно для процесса, кинетика которого определяется скоростью диффузии реагента к поверхности электрода [21]. В случае больших скоростей вращения электрода плотность тока не зависит от числа оборотов и определяется кинетикой самого процесса. На графике это выражается прямой линией, параллельной оси абсцисс.

Определение i , η кривых при помощи платинированного Pt-электрода в растворах серной и бромистоводородной кислот показывает, что плати-

Фиг. 4. Кривые ионизации молекулярного водорода при скорости вращения электрода 20 000 об/мин:

a — 1*N* HBr, скорость наложения потенциала 25—30 мВ/мин; b — 1*N* HCl, скорость наложения потенциала 25—30 мВ/мин; c — 1*N* HBr, скорость наложения потенциала 150—200 мВ/мин; d — 1*N* HCl, скорость наложения потенциала 150—200 мВ/мин; e — 1*N* H₂SO₄, скорость наложения потенциала 25—30 мВ/мин; f — 1*N* H₂SO₄, скорость наложения потенциала 150—200 мВ/мин; кривые a , b , c , d — получены на гладком электроде, e — на платинированном электроде



нированный Pt-электрод по отношению к ионизации водорода ведет себя аналогично гладкому. Однако необходимы очень высокие скорости вращения электрода (15000—20000 об/мин), чтобы на платинированном Pt-электроде в серной кислоте достичь кинетического предела. Повышается при переходе от гладкого к платинированному электроду максимальный кинетический ток и в случае HBr. i , η кривые ионизации водо-

рода и разряда ионов водорода на гладком электроде для малых перенапряжений при скорости вращения 20000 об/мин представлены на фиг. 4. На этом же рисунке даны i , η кривые ионизации и разряда на платинированном Pt-электроде в серной кислоте для малых перенапряжений при той же скорости вращения электрода.

Сравнение кривых, полученных в растворе 1N H_2SO_4 на гладком и платинированном Pt-электродах, показывает, что скорость ионизации водорода на гладком электроде достигает кинетического предела или, во всяком случае, приближается к нему, так как при одинаковой скорости подачи молекулярного водорода к поверхности платинированного и гладкого электродов на последнем скорость суммарного процесса меньше, чем на платинированном электроде. Из фиг. 4 также видно, что наклон кривых в случае HBr и отчасти HCl на гладком электроде зависит от скорости наложения потенциала. Это показывает, что состояние поверхности электрода после активации меняется во времени со скоростью, зависящей от состава раствора.

Из кривых фиг. 4 видно, что зависимость i от η при малых потенциалах выражается прямой линией. В этом случае в целях сравнения удобно пользоваться отношением $\eta/i = R_\eta$, служащим характеристикой скорости суммарного процесса ионизации и разряда при потенциалах, близких к потенциалу обратимого водородного электрода. В таблице сопоставлены значения R_η для различных растворов, найденные из наших измерений на активном гладком электроде. Как видно, при слабых поляризациях различие в природе анионов сказывается на величине R_η только при условии, если скорость наложения потенциала не слишком велика.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Увеличение скорости вращения электрода позволяет достичь предела, при котором скорость суммарного процесса определяется некоторой кинетической стадией. Сопоставление этих данных с данными Фрумкина, Шлыгина и Эршлера [22—25] относительно адсорбции анионов на платине приводит к выводу, что кинетическое торможение процесса наступает тем раньше, чем больше адсорбируемость аниона. На торможение процесса ионизации водорода на платине адсорбцией анионов указывали уже Вике и Веблус [14]. Переход из диффузионной области в кинетическую происходит в узком интервале $m^{1/2}$. Такой резкий переход указывает на порядок реакции по водороду, близкий к нулевому.

На фиг. 5 схематически изображена зависимость i от $m^{1/2}$ при $\eta = 45 \pm 5$ мВ. Эта зависимость выражается ломаной линией $окб'$. Как уже говорилось выше, отрезок $ок$ соответствует диффузионной области, а отрезок $кб'$ — кинетической. Очевидно, что при отсутствии кинетических ограничений зависимость i от $m^{1/2}$ в интервале скоростей вращения от $m_k^{1/2}$ до $m_g^{1/2}$ выражалась бы пунктирной прямой $ка'$. На фиг. 5 видно, что в кинетической области с увеличением $m^{1/2}$ отношение $аб/бв$ увеличивается. Смысл отношения можно пояснить при помощи уравнения для плотности тока, проходящего через вращающийся дисковый электрод [21]

$$i = Am^{1/2}([H_2]_0 - [H_2]_s) = i_d \left(1 - \frac{[H_2]_s}{[H_2]_0}\right) \quad (1)$$

если его переписать в виде

$$\frac{[H_2]_s}{[H_2]_0} = \frac{i_d - i}{i_d},$$

где A — постоянная; $[H_2]_0$ — концентрация растворенного H_2 на достаточном расстоянии от электрода; $[H_2]_s$ — концентрация растворенного H_2 в околоэлектродном слое; i_d — плотность предельного тока диффузии.

Как видно из фиг. 5,

$$\frac{[H_2]_s}{[H_2]_0} = \frac{i_d - i}{i_d} = \frac{ae - b_0}{ae} = \frac{ab}{ae}.$$

Из этого соотношения ясно, что увеличению отношения ab/ae с ростом $m^{1/2}$ соответствует увеличение $[H_2]_s/[H_2]_0^{-1}$, а так как величина $[H_2]_0$ в течение опыта остается постоянной, то увеличение отношения $[H_2]_s/[H_2]_0^{-1}$ происходит за счет роста $[H_2]_s$.

Таким образом, в кинетической области с ростом скорости вращения электрода плотность тока остается постоянной, между тем как концентрация водорода у поверхности электрода $[H_2]_s$ растет и при $m \rightarrow \infty$ стремится к $[H_2]_0$. Очевидно, что такая закономерность соответствует нулевому порядку по H_2 .

Рассмотрим подробнее форму кривых, выражающих зависимость между i и $m^{1/2}$. Если $m^{1/2}$ мало и через электрод проходит ток незначительной величины, т. е. достаточно малый по сравнению с током обмена между H_2 и ионами H^+ в растворе, то $[H_2]_s$ приближается к равновесному значению, иначе говоря $[H_2]_s/[H_2]_0^{-1} = e^{-\frac{2F\eta}{RT}}$. В этих условиях поляризация имеет чисто концентрационный характер. Пользуясь уравнением (1), мы можем написать соотношение

$$i = Am^{1/2}[H_2]_0(1 - e^{-\frac{2F\eta}{RT}}). \quad (2)$$

Фиг. 5. Схематическая зависимость i от $m^{1/2}$.

Попытаемся теперь найти полную зависимость i от $m^{1/2}$, которую можно ожидать при различных предположениях о механизме процесса. Мы примем сначала, что η достаточно велико, так что для наиболее медленной стадии можно пренебречь скоростью обратного (катодного) процесса по сравнению со скоростью прямого (анодного).

1. Рассмотрим в первую очередь случай, когда медленной стадией является переход от молекулярного водорода к адсорбированному атомарному. В предположении слабо заполненной однородной поверхности

При достаточно малых $m^{1/2}$ величина i может быть определена по урав-

скорость процесса, определяемая скоростью адсорбции H_2 , в этом случае должна быть равна $K_1[H_2]_s$. Условие стадийности гласит:

$$i = Am^{1/2} \{ [H_2]_0 - [H_2]_s \} = K_1 [H_2]_s \quad (3)$$

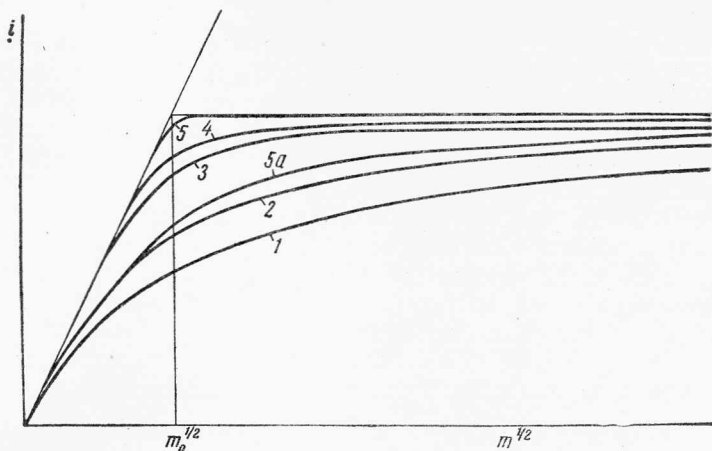
Исключая из (3) $[H_2]_s$, находим:

$$[H_2]^s = [H_2]_0 \frac{1}{1 + \frac{i_a}{i_d}}; \quad i = i_a \frac{1}{1 + \frac{i_a}{i_d}}, \quad (4)$$

где i_a — «предельный ток адсорбции», равный $K_1[H_2]_0$.

Из уравнения (4) следует: при $i_d \ll i_a$, $i = i_d$ и $\frac{[H_2]_s}{[H_2]_0} \rightarrow 0$; при $i_d \gg i_a$, $i = i_a$, $[H_2]_s \sim [H_2]_0$.

Для построения зависимости i от $m^{1/2}$ удобно ввести величину m_0 ; m_0 для всех кривых на фиг. 6 значение m , при котором предельный ток



Фиг. 6. Теоретические кривые зависимости i от $m^{1/2}$, рассчитанные по различным схемам

диффузии $i_d = Am^{1/2}[H_2]_0$ равен предельному кинетическому току. Для данного частного случая

$$Am_0^{1/2}[H_2]_0 = i_a.$$

Уравнению (4) теперь можно придать вид

$$i = \frac{i_a}{1 + \frac{m_0^{1/2}}{m^{1/2}}} \quad (4a)$$

или

$$\frac{i_a}{i} = 1 + \frac{m_0^{1/2}}{m^{1/2}}. \quad (4б)$$

Зависимость i от $m^{1/2}$, согласно (4a), выражается кривой 1 фиг. 6.

Как видно из кривой 1, переход из диффузионной области ($i \sim i_d$) в кинетическую ($i \sim i_a$) совершается очень плавно.

2. Рассмотрим теперь зависимость, отвечающую теории замедленного разряда — ионизации при допущении слабо заполненной однородной поверхности, предполагая равновесие между адсорбированным атомарным водородом и растворенным молекулярным водородом. Скорость иониза-

ции при указанных предположениях для определенного значения η , очевидно, равна $K' [H_2]_s^{1/2}$, где K' — постоянная, следовательно

$$i = Am^{1/2} \{ [H_2]_0 - [H_2]_s \} = K' [H_2]_s^{1/2}, \quad (5)$$

откуда

$$i = i_u \left(\sqrt{\frac{i_u^2}{4i_d^2} + 1} - \frac{i_u}{2i_d} \right); \quad (6)$$

здесь $i_u = K' [H_2]_0^{1/2}$ — максимальная величина «тока ионизации» адсорбированного водорода. Обозначая, согласно вышесказанному, через m_0 величину m , при которой $i_d = i_u$, можно построить при помощи (6) кривую 2 (фиг. 6), которая выражается уравнением:

$$i = i_u \left(\sqrt{\frac{m_0}{4m} + 1} - \frac{m_0^{1/2}}{2m^{1/2}} \right). \quad (7)$$

При построении кривой 2, как и всех последующих на фиг. 6, масштаб оси ординат выбирался таким образом, чтобы предельный кинетический ток совпадал с предельным кинетическим током кривой 1. Переход из диффузионной области в кинетическую совершается в этом случае в несколько более узком интервале m , чем в ранее рассмотренном, однако далеко не так резко, как на опыте.

3. Использование уравнений, выведенных Темкиным [26, 27] на основании представления о неоднородной поверхности с неоднородностью, соответствующей логарифмической изотерме, в предположении, что на поверхности сохраняется адсорбционное равновесие между H_2 и адсорбированным H , а скорость процесса определяется скоростью ионизации атомов H , приводит к несколько лучшим результатам. Скорость ионизации для средних заполнений и перенапряжении η в этом случае выражается величиной $K \exp \frac{\beta F}{RT} (\eta - \eta_0)$, где η_0 — равновесный потенциал, соответствующий заполнению θ , а β — постоянная, лежащая между 0 и 1.

Таким образом,

$$i = Am^{1/2} \{ [H_2]_0 - [H_2]_s \} = K \exp \frac{\beta F}{RT} (\eta - \eta_0). \quad (8)$$

Так как при указанных допущениях

$$\eta_0 = -\frac{RT}{F} \ln [H_2]_s + \text{const},$$

то из уравнения (8) следует

$$i = Am^{1/2} \{ [H_2]_0 - [H_2]_s \} = K' [H_2]_s^{\beta/2} \quad (9)$$

Уравнение (9) является обобщением уравнений (3) и (5); для его решения удобно ввести новую переменную $\Phi = [H_2]_s^{\beta/2} [H_2]_0^{-\beta/2}$, тогда

$$i = K' [H_2]_0^{\beta/2} \Phi = i_u \Phi; \quad (10a)$$

$$m^{1/2} = \frac{i_u \Phi}{A [H_2]_0 (1 - \Phi^{1/\beta})} = m_0^{1/2} \frac{\Phi}{1 - \Phi^{2/\beta}} \quad (10б)$$

Здесь i_u — предельный «ток ионизации», равный $K' [H_2]_0^{\beta/2}$, а m_0 — значение m , при котором предельный ток диффузии $A [H_2]_0 m^{1/2}$ делается равным i_u . Варьируя Φ от 0 до 1, нетрудно по уравнениям (10a) и (10б) построить $i, m^{1/2}$ -кривую. Кривая 3 фиг. 6 соответствует $\beta = 0,25$

или $2/\beta = 8$. Как видно, и в этом случае переход из диффузионной области в кинетическую получается заметно более плавным, чем на опыте.

4. Наиболее удовлетворительные результаты можно получить, предположив, что кинетической стадии процесса предшествует установление равновесия между H_2 в растворе и адсорбированным водородом, соответствующее почти полному заполнению поверхности; кинетическая стадия может заключаться в ионизации или в поверхностной диффузии к центрам, на которых происходит ионизация. Аналогичное последнему предположение уже высказывалось Ройтером и Полуяном [7].

Из кривых заряжения известно, что заполнение поверхности Pt-электрода водородом при атмосферном давлении еще не достигает предела*. Можно предположить, что скорость адсорбции H_2 достаточно велика только на части поверхности, так что остальная часть в условиях опыта вообще не играет роли в процессе из-за малой скорости адсорбции H_2 ; на той же части, которую мы выделили, обмен между газовой фазой и адсорбированными атомами идет настолько быстро, что сохраняется адсорбционное равновесие, и скорость суммарного процесса определяется некоторой последующей стадией. Предположим, наконец, что в пределах этой «активной» части поверхности все участки равноценны как в смысле энергии адсорбции, так и в смысле скорости указанной последующей стадии. При этих допущениях в случае достаточной анодной поляризации, когда скоростью разряда ионов H^+ можно пренебречь

$$i = Am^{1/2} \{ [H_2]_0 - [H]_s \} = K'\theta = \frac{K'K [H_2]_s^{1/2}}{1 + K [H_2]_s^{1/2}}, \quad (11)$$

где K' — константа скорости кинетической стадии, θ — заполнение активной части поверхности.

Отсюда, обозначая $[H_2]_s^{1/2} [H_2]_0^{-1/2}$ через Φ , находим

$$i = \frac{i_u (1 + \gamma) \Phi}{1 + \gamma \Phi}, \quad (12)$$

$$m^{1/2} = \frac{1}{A [H_2]_0} \frac{i}{1 - \Phi^2} = \frac{m_0^{1/2}}{i_u} \frac{i}{1 - \Phi^2}, \quad (12a)$$

где

$$i_u = \frac{K'K [H_2]_0^{1/2}}{1 + K [H_2]_0^{1/2}}, \quad \gamma = K [H_2]_0^{1/2}, \quad Am_0^{1/2} [H_2]_0 = i_u.$$

Кривая 4 (фиг. 6) была рассчитана по уравнениям (12) и (12a), полагая $\gamma = 10$ и рассматривая Φ как независимую переменную, которая может принимать любое значение между 0 и 1.

Выбор высокого значения γ означает, что при $[H_2]_s = [H_2]_0$ заполнение близко к 1, например при $\gamma = 10$ предельное заполнение равно 10/11. Кривая 4 (фиг. 6) дает гораздо более резкий переход, чем ранее рассчитанные; при больших γ переход может быть еще резче. Так, при $\gamma = 100$ получается кривая 5 (фиг. 8). Как видно из этой кривой, уравнения (12) и (12a) могут удовлетворительно передать опытные данные.

Таким образом, наличие резкого перехода из диффузионной области в кинетическую при больших γ может быть объяснено, предполагая, что скорость процесса пропорциональна заполнению «активной» части поверхности и что на остальной части можно пренебречь скоростью адсорбции.

* По данным Кнорра и сотрудников [28] оно довольно близко к пределу.

«Активную» часть можно при этом трактовать на основании лэнгмюровской кинетики, принимая заполнение θ , близкое к 1. К несколько худшим результатам приводят уравнения неоднородных поверхностей. Действие анионов можно объяснить тем, что величина «активной» части поверхности уменьшается при адсорбции анионов, снижающей энергию связи Pt — Н и скорость адсорбции H_2 . Благодаря этому адсорбция анионов снижает суммарную скорость ионизации молекулярного водорода, хотя она в случае Br^- не снижает, а даже несколько увеличивает скорость ионизации адсорбированного H_2 [8].

Проведенные до сих пор расчеты были сделаны в предположении, что скоростью катодного процесса по сравнению со скоростью анодного можно полностью пренебречь. Однако, если η невелико по сравнению с $\frac{RT}{2F}$, учет катодного процесса необходим. Легко убедиться, что это приводит к более плавному переходу из диффузионной в кинетическую область. Рассмотрим с этой точки зрения механизм, изложенный в разделе 4, приводящий при $\gamma = 10$ и полной необратимости суммарного процесса к кривой 4 фиг. 6. Чтобы учесть катодный процесс, правую часть уравнения (11) следует заменить на $\frac{K'K [\text{H}_2]_s^{1/2} - K''}{1 + K [\text{H}_2]_s^{1/2}}$. Вместо уравнения

(12) в этом случае получается

$$i = \frac{i_u (1 + \gamma) (\Phi - \Phi_r)}{(1 + \gamma\Phi) (1 - \Phi_r)}, \quad (13)$$

где $\Phi_r = \frac{K''}{KK'} \frac{1}{[\text{H}_2]_0^{1/2}}$ — обозначает равновесную величину Φ , т. е. значение $[\text{H}_2]_s^{1/2} [\text{H}_2]_0^{-1/2}$ соответствующее $i = 0$, а остальные символы имеют прежнее значение. Уравнение (12а), очевидно, сохраняет свою форму. Варьируя Φ в пределах от Φ_r до 1, по уравнениям (13) и (12а) можно построить i , $m^{1/2}$ -кривую. Полагая, как и выше, $\gamma = 10$ и $\Phi_r = 10^{-1/2}$, что соответствует $\eta = 29$ мВ, мы получим вместо кривой 4 кривую 5а на фиг. 6 со значительно более плавным переходом.

При достаточно малых значениях η , когда $[\text{H}_2]_{s,r}$ — равновесное значение $[\text{H}_2]_s$ — мало отличается от $[\text{H}_2]_0$ и, следовательно, от $[\text{H}_2]_s$, зависимость i от $m^{1/2}$ должна подчиняться уравнению (4а), что затрудняет достижение предела i при увеличении $m^{1/2}$ *. Как было показано, этот вывод, не зависящий от допущений о механизме процесса, хорошо согласуется с результатами опыта [16].

* Действительно, обозначим выражение для зависимости скорости процесса от $[\text{H}_2]_s$ через $f([\text{H}_2]_s)$. По определению $f([\text{H}_2]_{s,r}) = 0$ и, следовательно,

$$f([\text{H}_2]_s) = \{[\text{H}_2]_s - [\text{H}_2]_{s,r}\} f'([\text{H}_2]_{s,r}) = B\{[\text{H}_2]_s - [\text{H}_2]_{s,r}\},$$

где B при заданном η постоянная. Отсюда

$$i = Am^{1/2} \{[\text{H}_2]_0 - [\text{H}_2]_s\} = B \{[\text{H}_2]_s - [\text{H}_2]_{s,r}\} \quad (14)$$

Из уравнения (14) следует, исключая $[\text{H}_2]_s$,

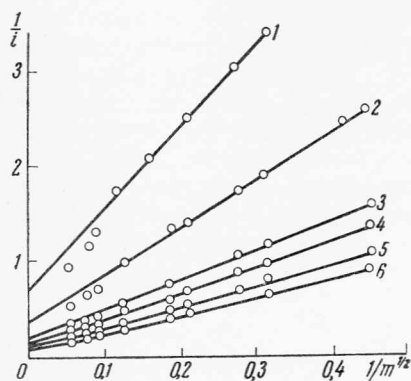
$$i = \frac{ABm^{1/2}}{Am^{1/2} + B} \{[\text{H}_2]_0 - [\text{H}_2]_{s,r}\} = i_k \frac{1}{1 + \frac{m_0^{1/2}}{m^{1/2}}}, \quad (15)$$

где i_k — предельный кинетический ток $B\{[\text{H}_2]_0 - [\text{H}_2]_{s,r}\}$, а $m_0 = \frac{B}{A}$, т. е. значение m , при котором предельный ток диффузии $Am^{1/2}\{[\text{H}_2]_0 - [\text{H}_2]_{s,r}\}$ делается равным i_k . Уравнение (15) совпадает по форме с уравнением (4а), приводящим к кривой 1 фиг. 6.

Предельное значение i при малых η можно найти путем экстраполяции опытных данных до $m^{1/2} \rightarrow \infty$. Такую экстраполяцию удобнее всего выполнить, если составить график зависимости $1/i$ от $1/m^{1/2}$. Линейная зависимость между этими величинами, как это следует из (4б), показывает применимость уравнения (4а).

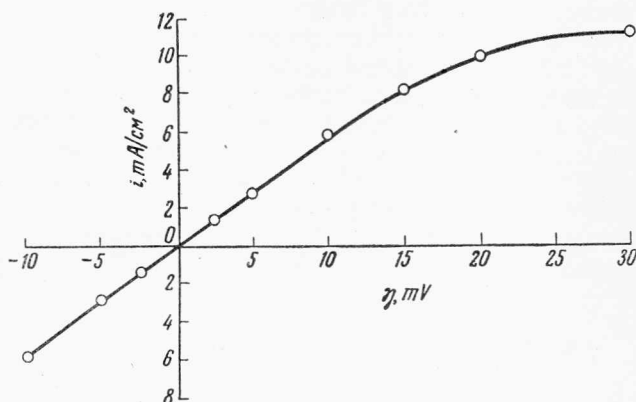
На фиг. 7 представлены такие графики для анодных потенциалов, равных 2,5; 5; 10; 15; 20 и 30 мВ. Как видно из фиг. 7, при потенциалах 2,5, 5 и 10 мВ точки, соответствующие скоростям вращения 8000, 10000 и 20000 об/мин, ложатся значительно ниже проведенной прямой. Такое отклонение можно объяснить, предполагая, что при указанных потенциалах и скоростях вращения электрода реакция протекает в диффузионной области, а течение жидкости, начиная от 8000 об/мин, теряет свой строго ламинарный характер. Как известно, переход к турбулентному режиму размешивания сопровождается ростом плотности тока [13, 21]. Экстраполяция проводилась по точкам, соответствующим числам оборотов, не превышающим 6000 об/мин. При потенциалах, равных 20 и 30 мВ, отклонение от прямой, проведенной по точкам, соответствующим малым скоростям вращения, имеет обратный знак и связано с отклонением зависимости i от $m^{1/2}$ от уравнения (4а) при более высоких η . Это отклонение, как видно из графика, учитывалось при экстраполяции.

По данным, полученным путем экстраполяции, была построена кинетическая i, η кривая, представленная на фиг. 8. Как видно из фиг. 8, в



Фиг. 7. Зависимость $\frac{1}{i}$ от $\frac{1}{m^{1/2}}$ для гладкого Pt-электрода в 1N H_2SO_4 при η :

1 — 2,5 мВ; 2 — 5 мВ; 3 — 10 мВ; 4 — 15 мВ; 5 — 20 мВ; 6 — 30 мВ (m — число оборотов в 1 сек.)



Фиг. 8. Кинетическая i, η -кривая ионизации H_2 и разряда иона H^+ для случая гладкого Pt-электрода в 1N H_2SO_4 , построенная по данным экстраполяции

интервале потенциалов от -10 до 10 мВ, зависимость i от η для суммарного процесса разряда и ионизации водорода на гладкой платине в отсутствие концентрационной поляризации представляет собой прямую линию с наклоном $R_\eta^* = 1,8$. Сравнивая значение R_η^* со значением омического компонента проводимости $r = 0,2$, измеренного переменным

точным методом [8, 9] *, находим, что R_n^* превосходит r примерно на порядок. Это означает, что суммарная скорость ионизации и разряда для молекулярного водорода при потенциалах, близких к равновесному водородному, меньше скорости отдельной стадии ионизации и разряда для адсорбированного атомарного водорода на один порядок.

Такое несоответствие с предположением о замедленности стадии ионизации водорода на «активной» части поверхности платины само по себе его, однако, не опровергает. Его можно объяснить тем, что плотность тока, определяемая отношением измеряемой силы тока к видимой поверхности электрода, всегда меньше плотности тока на «активной» части электрода. При переменноточных же измерениях определяется реакционная способность адсорбированного водорода на всей поверхности электрода. Возможно, как это уже указывалось выше, наличие и другой медленной стадии, следующей за адсорбцией, например поверхностной диффузии, которой также может быть объяснено различие между скоростью суммарного процесса ионизации молекулярного водорода и стадии ионизации адсорбированного атомарного.

ВЫВОДЫ

1. Изучена зависимость плотности тока ионизации водорода на вращающемся дисковом гладком и платинированном Pt-электродах от перенапряжения в растворах: 1N H_2SO_4 , 1N NaOH, 1N HCl, 1N HBr и 1N KJ + 0,1N HCl в интервале скоростей вращения от 120 до 20000 об/мин. Большие скорости вращения электрода позволяют снять диффузионные ограничения и достичь предела, при котором скорость ионизации водорода определяется кинетической стадией.

2. Кинетическое торможение процесса наступает при тем более низких значениях потенциала и тем сильнее выражено, чем больше адсорбируемость аниона и чем меньше скорость наложения потенциала.

3. При потенциалах, достаточно положительных, переход из диффузионной области в кинетическую совершается в очень узком интервале чисел оборотов электрода в секунду, что указывает на порядок реакции по водороду, близкий к нулевому.

4. Совокупность полученных результатов можно объяснить, приняв, что в электрохимическом процессе участвует только «активная» часть поверхности, на которой скорость адсорбции H_2 достигает достаточной величины. На «активной» части поверхности достигается адсорбционное равновесие с молекулярным водородом, соответствующее значительному заполнению, а скорость суммарного процесса определяется скоростью некоторой стадии, следующей за адсорбцией, например скоростью ионизации адсорбированного водорода или поверхностной диффузии атомов от центров, на которых происходит адсорбция к центрам, где происходит ионизация. Адсорбция анионов приводит к уменьшению величины активной части поверхности.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Sackur, Z. phys. Chem. 54, 647 (1906).
2. F. Weigert, Z. phys. Chem. 60, 513 (1907).
3. K. Bennowitz, Z. phys. Chem. 72, 202 (1910).
4. L. Hammett, J. Amer. Chem. Soc. 46, 7 (1924).
5. M. Thaling er, M. Volmer, Z. phys. Chem. (A) 150, 401 (1930).
6. M. Volmer, H. Wick, Z. phys. Chem. 172, 429 (1935).
7. В. А. Ройтер и Е. С. Полуйн, Ж. физ. химии 7, 775 (1936).

* Кнорр и сотрудники [28] дают для 8N H_2SO_4 еще более низкое значение $r = 3 \cdot 10^{-2}$.

8. П. И. Долин и Б. В. Эршлер, Ж. физ. химии 14, 886 (1940); Acta phys. chim. URSS 13, 747 (1940).
9. П. И. Долин, Б. В. Эршлер и А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии 14, 907 (1940); Acta phys. chim. URSS 13, 779 (1940).
10. А. Н. Фрумкин, П. И. Долин и Б. В. Эршлер, Ж. физ. химии 14, 916 (1940); Acta phys. chim. URSS 13, 793 (1940).
11. J. Horiuti, Ikusima, Proc. Imp. Acad. Tokyo 15, 39 (1939).
12. Н. Т. Пермитина и А. И. Шлыгин, Изв. АН Каз. ССР, сер. хим. 53 (1951).
13. Э. А. Айказян и А. И. Федорова, Докл. АН СССР 86, 1137 (1952).
14. E. Wicke, B. Weblus, Z. Elektrochem. 56, 169 (1952).
15. M. Breiter, R. Clamroth, Z. Elektrochem. 58, 493 (1954).
16. А. Н. Фрумкин и Э. А. Айказян, Докл. АН СССР 100, 315 (1955).
17. M. Breiter, C. Knorr, R. Meggle, Z. Elektrochem. 59, 153 (1955).
18. C. Knorr, Z. Elektrochem. 59, 647 (1955).
19. M. Breiter, C. Knorr, W. Völkl, Z. Elektrochem. 59, 681 (1955).
20. K. Vetter, D. Otto, Z. Elektrochem. 60, 1072 (1956).
21. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, 1952, стр. 54 и сл.
22. А. И. Шлыгин и А. Н. Фрумкин, Acta phys. chim. URSS 3, 791 (1935).
23. А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин и В. И. Медведовский, Acta phys. chim. URSS 4, 911 (1936).
24. А. Н. Фрумкин и А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, сер. хим. 1936, 773.
25. Б. В. Эршлер, Acta phys. chim. URSS 7, 327 (1937).
26. М. И. Темкин, Ж. физ. химии 15, 296 (1941).
27. А. Н. Фрумкин и Н. А. Аладжалова, Ж. физ. химии 18, 498 (1944); Acta phys. chim. URSS 19, 1 (1944).
28. M. Breiter, H. Kammermaier, C. Knorr, Z. Elektrochem. 60, 37 (1956).