

А. Н. Фрумкин. В связи с данными Бокриса о соотношении между скоростями первой и второй стадий при удалении водорода по механизму электрохимической десорбции, я хотел бы уточнить выводы, к которым приводят опыты И. А. Багоцкой по влиянию диффундирующего водорода на потенциал поляризованного электрода. При удалении водорода по указанному механизму скорости прямой и обратного процессов реакции $H^+ + e \rightleftharpoons H_{\text{адс}}$ (I, II) в предположении об однородности поверх-

ности выражаются через $k_1^0(1-\theta) \exp\left(+\frac{\alpha_1 \eta F}{RT}\right)$ и $k_2^0 \theta \exp\left(-\frac{\beta_1 \eta F}{RT}\right)$, скорости прямого и обратного процессов стадии $H^+ + H_{\text{адс}} + e \rightleftharpoons H_2$ (III, IV) через

$k_3^0 \theta \exp\left(+\frac{\alpha_2 \eta F}{RT}\right)$ и $k_4^0(1-\theta) \exp\left(-\frac{\beta_2 \eta F}{RT}\right)$, где η — перенапряжение, θ — степень

заполнения поверхности адсорбированным водородом. Таким образом, имеются четыре постоянные, характеризующие протекание процесса при равновесном потенциале, из которых три независимы (легко показать, что $k_2^0 k_4^0 = k_1^0 k_3^0$). Токи обмена первой

и второй стадий соответственно равны $i_{0I} = \frac{k_1^0 k_2^0}{k_1^0 + k_2^0}$ и $i_{0II} = \frac{k_1^0 k_3^0}{k_1^0 + k_3^0}$. Из данных,

полученных при малых η , следует, что $i_{0I} > i_{0II}$, в согласии с выводами Бокриса о замедленности стадии десорбции. Отсюда: $k_2^0 > k_3^0$. Для того, чтобы сопоставить с этим выводом результаты опытов И. А. Багоцкой при больших перенапряжениях, необходимо сделать какое-то предположение о соотношении между величинами α_1 и α_2 . Если принять для упрощения расчетов $\alpha_1 = \alpha_2$, что является лишь грубым приближением, то на основании этих данных получим неравенство $k_1^0 < k_3^0$. Таким образом, все полученные результаты находят свое истолкование в рамках механизма электрохимической десорбции при однородности поверхности и $\alpha_1 \sim \alpha_2$, если

$$k_2^0 > k_3^0 > k_1^0. \quad (1)$$

В работе, посланной мной в Журнал физической химии [ЖФХ, 31, 1875 (1957)], показано, что это соотношение равносильно предположению о заполнении поверхности адсорбированным H, которое растёт с катодной поляризацией, оставаясь, однако, всегда меньше половины. Вопрос о том, при каких значениях энергии адсорбции свободного атома водорода $q_{\text{адс}}$ реализуется соотношение (1), по-видимому, не может быть в настоящее время однозначно разрешен.

Если мы обозначим через A_0 энергию активации процесса I при равновесном потенциале, то энергия активации процесса II, как это видно из построения, приведенного в статье М. И. Темкина в Трудах 3-го Совещания, выразится через $A_0 + (q_{\text{адс}} - \frac{1}{2} D_{H_2})$, где D_{H_2} — энергия диссоциации молекулы H_2^* . Так как выигрыш энергии при процессе III на $D_{H_2} - 2q_{\text{адс}}$ превышает выигрыш энергии при процессе I, то энергия активации процесса III по приближенной оценке должна была бы быть равна $A_0 - \alpha_1(D_{H_2} - 2q_{\text{адс}})$. Если считать, что соотношения постоянных скоростей рассматриваемых процессов определяются соотношениями энергий активации, то для выполнения условия $k_3^0 > k_1^0$ необходимо, чтобы $q_{\text{адс}} < \frac{1}{2} D_{H_2}$, на что мною было уже указано в работе 1937 г. (Acta phys. chim., 7, 745; ЖФХ, 10, 568). Что касается соотношения между k_2^0 и k_3^0 , то, принимая во внимание, что при α_1 , близком к половине, полученные выражения для соответствующих энергий активации оказываются близкими, представляется затруднительным сделать определенные заключения. Ряд расчетов скоростей первой и второй стадий при электрохимической десорбции водорода был проведен в последнее время Геришером по методу потенциальных кривых [Z. phys. Chem., N. F., 8, 137 (1956)]. По Геришеру, энергия активации реакции III меньше энергии активации реакции I при $q_{\text{адс}} < 55$ кал и больше ее

* Речь идет об «истинных» энергиях активации, характеризующих изменение скорости процессов с температурой при постоянном θ .

при обратном соотношении. Этот вывод очень близок к цитированному выше *. Геришер не рассматривает вопроса об энергии активации реакции II, но из приведенных в его работе графиков следует, что последние на несколько калорий меньше энергии активации реакции III, пока $q_{\text{адс}}$ меньше 60 кал. Полученные в опытах по диффузии водорода результаты, таким образом, соответствуют выводам из расчетов Геришера при $q_{\text{адс}} < 55$.

На первый взгляд кажется непонятным, что, несмотря на выполнение условия $k_1^0 < k_3^0$, иначе говоря, несмотря на то, что энергия активации десорбции меньше энергии активации разряда, при малых перенапряжениях замедленной оказывается стадия десорбции. В действительности соотношение $k_1^0(1 - \theta_0) > k_3^0\theta_0$ может быть выполнено, несмотря на то, что $k_1^0 < k_3^0$ из-за малости θ_0 — заполнения поверхности при равновесном потенциале. С ростом перенапряжения θ растет, приближаясь к некоторому предельному значению θ_l (так как при больших η скоростью процессов

II и IV можно пренебречь, то $k_1^0(1 - \theta_l) = k_3^0\theta_l$, откуда при $k_1^0 < k_3^0$ следует, что $\theta_l < \frac{1}{2}$).

Полученные результаты можно объяснить, не рассматривая соотношения между k_2^0 и k_3^0 , если предположить, что на электрохимическую десорбцию, характеризующую соотношением $k_3^0 > k_1^0$, накладывается рекомбинационное удаление, удельный вес которого в общем балансе процесса должен падать по мере роста η , если заполнение приближается к некоторому пределу. При всех вариантах истолкования сохраняется вывод, согласно которому на исследованных И. А. Багоцкой электродах при больших η происходит электрохимическая десорбция с $k_3^0 > k_1^0$.

Я не буду подробно останавливаться на вопросе о введении величины работы выхода электрона из металла в соотношения, выражающие зависимость постоянной a от природы металла, освещенном в статьях с М. И. Темкиным; ограничусь указанием на то, что работы выхода электрона из металлов в объем раствора при одинаковых измеренных потенциалах этих металлов, в отличие от работ выхода в вакуум, должны быть равны.

Я согласен с С. В. Горбачевым, что при рассмотрении проблем теории электродных процессов необходимо максимально использовать общие представления химической кинетики. Я не остановился на этом в своем докладе, так как недавно посвятил этому вопросу отдельное сообщение [Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности». М., Изд. АН СССР, 1955, стр. 403]. Однако, вопреки утверждению С. В. Горбачева, из накопленного при исследовании объемных химических процессов материала отнюдь не вытекает вывод об отсутствии связи между энергиями реакций и энергиями активации. Напротив, соотношение, согласно которому при сравнении реакций, протекающих по идентичному механизму, возрастание энергии реакции сопровождается приближенно пропорциональным снижением ее энергии активации, часто связываемое с именем Бренштеда, получает все новые и новые подтверждения, в частности в работах Н. Н. Семенова и его школы (Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд. АН СССР, 1954, стр. 29).

А. Н. Ф р у м к и н. В связи с докладом Корыта хочу указать, что теоретические представления о механизме электровосстановления анионов, которые были высказаны в работах Т. А. Крюковой и А. Н. Фрумкина и Г. М. Флорианович были заново рассмотрены мной и Н. В. Николаевой после появления статьи Кивало и Лайтинена [J. Amer. Chem. Soc., 77, 5205 (1955)]. Последние авторы отрицали значение электростатического отталкивания для появления минимумов на поляризационных кривых, основываясь на своих наблюдениях, согласно которым такой минимум наблюдается

и в случае восстановления комплекса $Pt(NH_3)_2Cl_2$, частицы которого не заряжены. Возражение это, однако, нам кажется неправильным. Частица $Pt(NH_3)_2Cl_2$ в целом действительно не может отталкиваться отрицательно заряженной поверхностью электрода, однако адсорбционная связь ее с поверхностью ртути, которая осуществляется при помощи несущих отрицательный заряд атомов хлора, должна ослабиться или разорваться при появлении на поверхности отрицательных зарядов. В общем можно утверждать, что частицы, подвергающиеся электровосстановлению при потенциалах, более положительных с одной стороны и более отрицательных с другой, чем потенциал минимума поляризационной кривой, находятся в различных адсорбционных состояниях, которым соответствуют различные энергии активации. В первом случае мы имеем дело с притяжением положительно заряженной поверхностью анода или входящих в состав частицы анионных групп, на которое в ряде случаев накладываются силы специфической адсорбции, благодаря чему адсорбция может происходить и при довольно значительных отрицательных зарядах поверхности. Что касается механизма протекания процесса при сильно отрицательных зарядах поверхности, то приближение к поверхности в этом случае, как было разъяснено в моем докладе, облегчается за счет образования катионных мостиков, что следует также рассматривать, как некоторую своеобразную форму адсорбции. Концентрация реагирующих частиц в поверхностном слое при этом, несомненно, мала и энергетические условия протекания процесса не выгодны; однако восстановление все же может происходить с достаточной скоростью благодаря снижению истинной энергии активации процесса, вызванному наличием большого отрицательного скачка потенциала на границе ртути — электролит. В случае восстановления комплексов двухвалентной платины можно предположить, что связь с отрицательно заряженной поверхностью ртути осуществляется при помощи положительно заряженного центрального атома платины, если допустить, что эти частицы, обладающие нормально плоской конфигурацией, деформируются под влиянием электрического поля у поверхности электрода. На такую возможность в беседе указал Я. К. Сыркин.

При выводе количественного выражения для поляризационной кривой в совместной работе с Г. М. Флорианович не учитывались ни специфическая адсорбируемость анионов, ни неоднородность электрического поля двойного слоя, которые позволяют образовывать катионные мостики. Поэтому полученное выражение следует рассматривать как приближенное и применимое лишь в простейших случаях, в частности при отсутствии ясно выраженной специфической адсорбции, на что указывалось уже в этой работе. Полученное выражение наверное неприменимо к комплексам, содержащим сильно адсорбируемую CN-группу, подобно комплексам Cd и Hg, о которых шла речь.

Грабовски дает объяснение автокаталитическому протеканию реакций электровосстановления NO_3^- -иона в присутствии солей лантана, отличное от развитого С. И. Ждановым и мной. В наших работах было показано, что своеобразная кинетика протекания этого процесса может быть объяснена, если учесть наряду с условиями диффузии к электроду каталитическое действие продукта реакции — иона гидроксила. С этой феноменологической частью теории, которой мы приписывали основное значение, Грабовски согласен. Для объяснения этого каталитического эффекта мы, с оговоркой об его гипотетическом характере, высказали предположение об образовании в поле многозарядного иона лантана из ионов NO_3^- и OH^- -иона ортоформы азотной кислоты. Мы надеялись подкрепить этот вывод измерением зависимости скорости обмена кислорода между NO_3^- и водой от pH раствора в присутствии ионов лантана; однако пока нам не удалось констатировать повышения скорости обмена при росте pH. Грабовски считает более вероятным, что в присутствии ионов OH^- увеличивается положительный ψ_1 -потенциал, возникающий благодаря перезарядке поверхности ртутного электрода лантаном. Аналогичное предположение было высказано на нашем семинаре В. В. Лосевым, основывавшемся на повышении положительного ζ -потенциала, определяемого электрокинетическими методами, при подщелачивании раствора. Этому объяснению как будто противоречит тот факт, что М. А. Ворсина и А. Н. Фрумкин не могли обнаружить зависимости дифференциальной емкости на границе между ртутью и $10^{-3}N$ $LaCl_3$ от pH раствора. Однако их измерения не были продолжены до достаточно высоких pH. Мы надеемся ликвидировать этот недостаток в ближайшее время, что позволит решить поставленный вопрос.

Грабовски поставил под сомнение необходимость адсорбции для протекания электрохимических процессов. Этот вопрос мне кажется очень существенным. Когда я говорил о роли адсорбции, я не подразумевал адсорбцию в гиббсовском смысле, т. е. наличие избытка растворенного вещества в поверхностном слое по сравнению с объемом раствора. Такая гиббсовская адсорбция не обязательна. Однако во всех случаях в уравнениях электрохимической кинетики необходимо учитывать конденсацию реагирующего вещества у поверхности электрода, если только не допустить

возможность туннельных переходов электрона на расстояния, превышающие толщину поверхностного слоя. Нам казалось, что такие переходы можно будет скорее всего обнаружить при электровосстановлении анионов, однако, как я уже сообщал, опыт не подтвердил этого предположения. Грабовски указывает, что из представления о роли адсорбции вытекает необходимость падения силы тока реакций катодного восстановления при потенциале десорбции органического вещества. Такой вывод, впервые сделанный Л. И. Антроповым еще в 1946 г., до сих пор действительно не получил однозначного подтверждения на опыте. Замечу, однако, что полная теория этого вопроса должна была бы учитывать возможное различие между потенциалом десорбции обычных молекул реагирующего вещества и потенциалом десорбции активированного комплекса.

П. И. Заботин, С. Н. Бухман и Г. З. Кирьяков получили интересные данные об электровосстановлении индия. Однако, как мне кажется, для истолкования полученных результатов нельзя ограничиться рассмотрением влияния положения точки нулевого заряда ртути; необходимо также учитывать изменение состава комплексов при изменении природы электролита фона. Так, например, явления, наблюдаемые в случае прибавления KBr или KJ , указывают, в первую очередь, на большую реакционную способность комплексов, образуемых этими анионами, по сравнению с хлорокомплексами. В противном случае, замена KCl , например, на KJ , должна была бы вызывать не повышение, а снижение тока. Эти явления, по-видимому, сходны с теми, которые наблюдали Н. В. Николаева и В. Преснякова при восстановлении аниона $\text{Pt}(\text{NO}_2)_4^{2-}$ в присутствии различных электролитов.

А. Л. Фрумкин. Мне не совсем ясно, какой физический смысл В. И. Весселовский вкладывает в добавочный член в выражении для перенапряжения. Последнее при постоянной концентрации раствора и без учета влияния дипольной природы поверхностных окислов можно написать в таком виде:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln i + A. \quad (1)$$

Добавочный член может появиться в результате учета строения двойного электрического слоя. Как легко показать, в случае реакций окисления величина A равна $\frac{\beta+n}{\beta} \psi_1$, где n — зарядность реагирующей частицы; ψ_1 — потенциал на расстоянии от поверхности электрода, равном ее радиусу. При одноэлектронном переходе $0 < \beta < 1$. Рассмотрим с этой точки зрения реакцию растворения платины в HCl , к которой электростатические представления в несколько иной форме впервые были применены Б. В. Эршлером. Согласно последнему, скорость анодного растворения платины в HCl определяется разрядом иона Cl^- ; таким образом, в этом случае $n = -1$. Если

считать $\beta = \frac{1}{2}$, то A равно $-\psi_1$. Появление окисной пленки делает ψ_1 -потенциал более отрицательным, и, следовательно, оно должно увеличивать η , т. е. тормозить реакцию. Возражение, согласно которому подобный эффект должен был бы исчезать при достаточно высокой общей концентрации, снимается, вероятно, тем, что при более строгой трактовке в выражении для η должен входить ψ_1 -потенциал в точке, где находится центр зарядов переходного комплекса*; последний же расположен ближе к поверхности электрода, чем центр реагирующей частицы в ее исходном положении, что приводит к увеличению эффективного значения ψ_1 .

Другое возможное истолкование физического смысла члена A относится к случаю реакции на частично заполненной поверхности, когда этот член учитывает убыль энергии адсорбции продукта реакции по мере заполнения поверхности. Такая трактовка вопроса была впервые дана в работе А. Н. Фрумкина и Н. А. Аладжаловой. Подобное истолкование было использовано последнее время также Делаксом для объяснения скачкообразных возрастных перенапряжения при выделении кислорода на платине. Как следует из теории М. И. Темкина, если разряд происходит на неоднородной поверхности, к которой применима логарифмическая изотерма адсорбции, то член A выражает сдвиг равновесного потенциала адсорбированного слоя продукта реакции по мере увеличения заполнения поверхности. Мне кажется, что спады тока на анодных поляризационных кривых на Pt -электроде вызваны в основном изменениями энергии адсорбции; во всяком случае, электростатическое истолкование неприменимо к случаю выделения кислорода из молекул воды, поскольку при $n = 0$ $A = \psi_1$ и, следовательно, сдвиг ψ_1 в отрицательную сторону должен вызвать не повышение, а снижение η . В других случаях, например, при окислении молекулярного водорода на Pt -электроде, спад тока также вызван изменением энергии адсорбции продукта, который образуется, однако, в результате не электрохимической, а чисто химической стадии процесса $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_{\text{адс}}$.

Я хотел бы предостеречь от неправильного понимания смысла соотношения (1) в его втором толковании. Соотношение это может быть написано еще так:

$$\eta = \eta_1 + \eta_2, \quad (2)$$

где η_1 — перенапряжение разряда на незаполненной поверхности;

η_2 — убыль энергии адсорбции вследствие заполнения поверхности. Как указано выше, член η_2 может быть приближенно истолкован как равновесный потенциал поверхностных продуктов реакции, т. е. как перенапряжение, вызванное их замедленным удалением. Величина η_2 может значительно превышать η_1 , как это, вероятно,

* Отбрасывая упрощающие предположения, которые обычно делаются при выводе соотношений теории замедленного разряда, можно утверждать, что величина i выражается произведением некоторой функции $f(\varphi - \psi_1)$ на концентрацию переходного комплекса, пропорциональную $\exp\left(\frac{-n\psi_1 F}{RT}\right)$.

наблюдается при выделении кислорода на платине при больших плотностях тока. Это, однако, не дает основания считать, что измеряемый на опыте потенциал поляризованного электрода можно рассматривать как равновесный потенциал адсорбированного слоя или поверхностных соединений. Последнее было бы справедливо, если бы скорость реакции, обратной реакции разряда, была близка к скорости прямой, что возможно только при $\eta_1 \ll \frac{RT}{F}$. Если, как это обычно бывает, $\eta_1 > \frac{RT}{F}$, т. е. стадия

разряда, несмотря на замедленность удаления, необратима, то измеряемое на опыте перенапряжение следует рассматривать как перенапряжение разряда на частично заполненной поверхности, которое только в результате некоторого математического преобразования можно выразить в виде суммы $\eta_1 + \eta_2$. Необратимость стадии разряда в случае выделения кислорода на платине из кислых растворов подтверждается отсутствием обмена между поверхностным слоем и водой раствора, обнаруженным М. А. Геровичем и Р. И. Каганович в случае выделения O_2 из раствора хлорной кислоты, меченной O^{18} в условиях, когда анион ClO_4^- принимает участие в анодном процессе.

В заключение я хотел бы указать в связи с трактовкой спадов тока на поляризационных кривых окисления спирта, данной А. И. Шлыгиным, что такие же спады тока наблюдаются и при снятии этих кривых на вращающемся электроде в строго стационарных условиях, как это следует из посланной в Журнал физической химии АН СССР статьи Ю. В. Плескова и Э. А. Айказяна. Элементарный расчет показывает, однако, что появление максимума и спада тока на поляризационной кривой в стационарных условиях не может быть объяснено торможением процесса в результате накопления продуктов реакции. Я полагаю, что аномальная форма поляризационных кривых при анодном окислении спирта связана с появлением хемосорбированного кислорода или окисных пленок на поверхности платины.

А. Н. Ф р у м к и н. Я не могу согласиться с аргументом, приведенным А. Т. Ваграмяном, против применимости теории замедленного разряда к разряду металлических катионов. По А. Т. Ваграмяну, факторы, замедляющие разряд при процессах электроосаждения, должны были бы действовать в обратном направлении на процесс анодного растворения, в то время как на опыте наблюдается замедление обоих процессов. Такое рассуждение, однако, неправильно. Независимо от того, с каким этапом мы связываем медленность протекания процесса в целом, если только предложенная схема продумана до конца и не содержит внутренних противоречий, она должна быть в равной степени применима к прямому и обратному процессам, пока мы находимся вблизи потенциала равновесия. Заключение это в самом общем виде вытекает из принципа микрообратимости. Так, если какая-то промежуточная стадия процесса разряда гидратированного катиона из-за затраты энергии, связанной с дегидратацией, становится энергетически невыгодной, то появление этой невыгодной стадии в равной степени затрудняет и анодный процесс образования ионов из атомов металла. К сожалению, электрохимики часто не считаются с принципом микрообратимости.

Приведенные соображения делаются неприменимыми при больших отклонениях от потенциала равновесия.

А. Н. Фрумкин. В работе Е. И. Грабовой не были соблюдены условия, необходимые для устранения естественной конвекции. В случае опытов, длящихся несколько часов, избежать естественной конвекции вообще очень трудно, и меры, принятые в этом направлении Е. И. Грабовой, были недостаточны. Трудности, связанные с появлением естественной конвекции, привели, как известно, к использованию в современной технике электрохимического эксперимента условий пропускания тока, при которых доступные наблюдению изменения концентрации наступают за промежутки времени порядка секунды. Кроме того, в опытах Е. И. Грабовой в результате пересыщения приэлектродного слоя происходила кристаллизация растворенной соли (CuSO_4), что исключает возможность сопоставления ее результатов с теориями концентрационной поляризации, построенными для случая, когда изменения состава раствора определяются лишь явлениями электролиза и переноса. Так как ссылка на опытные данные Е. И. Грабовой явилась единственным аргументом, который С. В. Горбачев мог привести, возражая Ю. А. Чизмаджеву, В. А. Мямлину и Ю. А. Вдовину, то следует признать высказанные критические соображения по адресу его теории правильными.

Основная идея сообщения О. Б. Хачатуряна мне представляется правильной. Следовало бы, однако, отметить, что существование минимума поляризуемости электрода в обратимой окислительно-восстановительной системе при приближенном равенстве концентраций окислителя и восстановителя хорошо известны электрхимикам. Так, в переменноточной полярографии при потенциале полуволны в случае обратимого процесса наблюдается максимум силы переменного тока при наложении колебаний

потенциала определенной амплитуды, полностью отображающий минимум поляризуемости, описанный в рассматриваемой работе.

Мне остался непонятным смысл деления кажущейся энергии активации реакций, протекающих при диффузионном контроле, на число электронов, которое, по А. В. Измайлову, должно приводить эту энергию активации в соответствие с энергией активации процесса диффузии. Казалось бы, число этих электронов не имеет отношения к процессу диффузии. Вообще вычисленные энергии активации при диффузионном контроле процесса имеют определенный физический смысл только при соблюдении постоянства режима размешивания. В этом случае истолкование вычисленных энергий активации, как это было показано в докладе А. И. Федоровой и сотрудников, не представляет трудностей.