

ЗАМЕДЛЕННЫЙ РАЗРЯД В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕЗАРЯДКИ ИОНОВ

О. Есин

Выяснение природы электродной поляризации в процессах перезарядки ионов имеет существенное значение для ряда отраслей электрохимической технологии (гидроэлектрометаллургия, рафинирование благородных металлов, аккумуляторная, реактивная промышленность и др.). Из всех возможных причин появления поляризации в этих процессах (малая скорость диффузии, затруднения, вызываемые образованием пленок на электроде, замедленная диссоциация комплексных ионов и т. п.) особый интерес представляет замедленный разряд. Если допустить, что адсорбция и десорбция ионов на электроде протекают достаточно быстро, то замедленный разряд будет являться здесь, повидимому, единственной общей причиной возникновения перенапряжения (химической поляризации). Как присутствие, так и отсутствие его в том или ином конкретном случае электролиза одинаково нуждается в объяснении.

Имеются основания [1] считать, что процесс перезарядки, по крайней мере для ряда ионов, совершается путем непосредственного перехода электрона с электрода на ион или обратно. Таким образом существующий в теории замедленного разряда своеобразный дуализм [2] (протонный или электронный переход при выделении водорода и, может быть, также в некоторых случаях ионный или электронный переход при осаждении металлов) решается здесь в пользу электронного механизма. Герни [2], исходя из такой картины, развил теорию перенапряжения водорода и кислорода, уточненную в дальнейшем с частичным учетом критических замечаний Фрумкина [3] в работах Поляни [2], Батлера [2] и Виртца [2].

В процессах перезарядки, как и в случаях выделения водорода и осаждения металлов, ион в конечном итоге (т. е. вне зависимости от электронного или ионного механизма разряда) переходит из одной потенциальной „ям“ в другую. При этом специфически новым, по сравнению с теорией, развитой вышеуказанными авторами [2], здесь является то обстоятельство, что глубина обеих „ям“ определяется, повидимому, лишь энергией взаимодействия иона с частицами раствора (молекулами и ионами растворителя и растворенного вещества) и энергией адсорбции сольватированного или комплексного иона на электродной поверхности. Аналогичная картина возможна и для других типов электродных процессов, например для ионов, продукты разряда которых нейтральны (атомы или молекулы) и хорошо растворимы в воде, а также, вероятно, в некоторых случаях электролиза расплавленных сред [4].

При соответствующем взаимном расположении указанных „ям“ (кривых потенциальной энергии) величина γ (или обратная ей α), входящая в предлогарифмический коэффициент зависимости перенапряжения η от плотности тока D , может, как легко показать, принимать несколько необычные, а именно отрицательные, дробные и даже нулевые значения¹.

¹ Подобное же положение (необычные значения γ) может иметь место и в случаях выделения водорода (менее вероятно) и осаждения металлов (более вероятно), если расстояние между минимумами потенциальных кривых для связей: иона с раствором и атома (или иона) с электродом — очень мало (см., например, наши [2] замечания по работе Батлера).

Возможность нулевых значений γ рассматривалась [4] даже как обстоятельство, объясняющее отсутствие перенапряжения при выделении тяжелых металлов электролизом расплавленных сред, вне зависимости от размеров потенциального барьера (или во всяком случае при достаточно большой высоте его). Поскольку, однако, скорость элементарного акта разряда в первую очередь и в основном определяется проницаемостью энергетического барьера (а следовательно, и его параметрами: высотой и шириной), постольку это объяснение вряд ли можно считать достаточно физически обоснованным.

В настоящем сообщении делается попытка рассмотреть в первом приближении вопрос о том, как отражается на форме зависимости перенапряжения от плотности тока возможность существования самых разнообразных значений коэффициента γ (повидимому, любых, но связанных всегда термодинамическим соотношением: $\frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2} = 1$).

О взаимном расположении кривых потенциальной энергии и соответствующем им распределении электронных уровней

В дальнейшем мы допускаем, что энергия адсорбции (B) сольватированного или комплексного иона (KS) на электродной поверхности (Me) мала по сравнению с энергией связи (S^0) иона (K) с частицами раствора (S). Глубина потенциальных „ям“ ($H^0 = S^0 + B$) для исходного и конечного иона ($K^{\dots h}$ и $K^{\dots n}$) вблизи электродной поверхности (рис. 1) будет определяться тогда в основном величинами S_h^0 и S_n^0 , в то время как расстояния l_h и l_n от минимумов суммарных потенциальных кривых (kem и $k'e'm'$) до электродной поверхности (точнее до центров поверхностных атомов металла), другими словами, их взаимное расположение, значениями энергий B_h и B_n^* . При этом предполагается, что центр тяжести сольватированного или комплексного иона (KS) в первом приближении совпадает с центром исходного иона (K) не только в глубине раствора, но и при переходе иона KS из раствора в соответствующее адсорбционное положение на металлической поверхности. Такое допущение вряд ли справедливо, например, для оксония (см. нашу работу [2]), но не слишком расходится с действительностью для более тяжелых ионов.

Рис. 1 построен для случая, когда энергия связи многозарядного положительного иона ($K^{\dots h}$) с частицами раствора (S_h^0) больше, а энергия адсорбции B_h для K^hS меньше, чем соответствующие величины для иона меньшей зарядности ($K^{\dots n}$). Подобное расположение суммарных потенциальных кривых имеет место, вероятно, для перезарядки ионов олова ($Sn^{\dots} [H_2O]_x$ и $Sn^{\dots} [H_2O]_y$), где экспериментально [5] найденные значения коэффициентов составляют: $\frac{1}{\gamma_h} = 0,2$ и $\frac{1}{\gamma_n} = 0,8$.

Как известно, однако, энергия связи иона с частицами раствора (S^0) не всегда является прямой функцией числа его зарядов. Например, для комплексных аммиачных ионов одно- и двухзарядной меди в водных растворах существует обратное соотношение [6], а именно $|S_n^0| > |S_h^0|$. Далее, так как адсорбционные взаимодействия весьма специфичны, то не исключены также случаи, где $|B_h| > |B_n|$ и, следовательно, $l_h < l_n$. Таким образом можно, повидимому, ожидать и совершенно противоположного изображенному на рис. 1 расположения кривых kem и $k'e'm'$

* Необходимо иметь в виду, что даже при сравнительно больших силах притяжения к электродной поверхности некоторые из ионов с большой величиной S^0 могут иметь значительный „радиус“. Иначе говоря, прочная связь иона с частицами растворителя может привести, вследствие быстрого роста сил отталкивания при сближении KS с Me , к малым значениям B и большому l .

(т. е. $|H_h^0| < |H_n^0|$ и $l_h < l_n$), а также различных промежуточных случаев, например, достаточно близких значений как H_h^0 и H_n^0 , так и l_h и l_n . На рис. 2 представлены некоторые из этих возможных расположений кривых, отвечающие самым разнообразным величинам коэффициента $\frac{1}{\gamma_h}$.

При выяснении распределения вакантных и занятых энергетических уровней электрона в этих системах мы будем в первом приближении считать соответствующие участки потенциальных кривых прямолинейными, а минимумы их лежащими для случаев *b*, *c* и *d* приблизительно на равном расстоянии от электродной поверхности ($l_h \approx l_n$), для случаев же *a* и *e* на резко различающихся расстояниях ($l_h \neq l_n$).

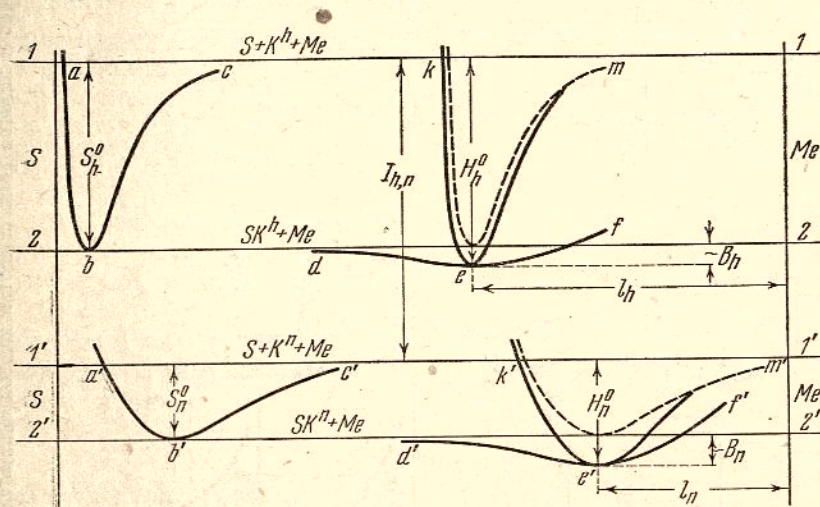
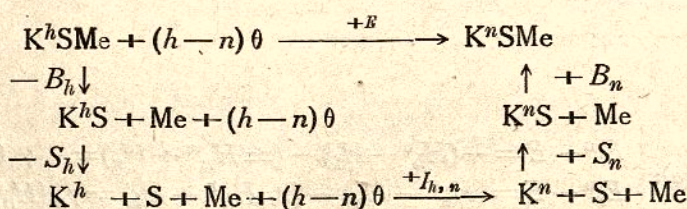


Рис. 1. Потенциальные кривые для взаимодействия иона (K) с частицами раствора (S), для адсорбции образующегося комплекса (KS) на электроде (Me) и для суммарного взаимодействия иона с S и Me.

Тогда с помощью цикла:



могут быть получены следующие выражения для основного вакантного E_h^0 , основного занятого E_n^0 и любого текущего E энергетического уровня электрона в адсорбированном ионе (рис. 2):

$$\text{для (a) и (e):} \quad \begin{cases} E_h^0 = I_{h,n} - H_h^0 \mp H_n^x, \\ E_n^0 = I_{h,n} \mp H_h^x + H_n^0, \end{cases} \quad (1)$$

$$\begin{aligned}
 \text{для (b), (c) и (d):} \quad E_h^0 &= E_n^0 = I_{h,n} - H_h^0 + H_n^0, \\
 E &= I_{h,n} - H_h + H_n,
 \end{aligned}$$

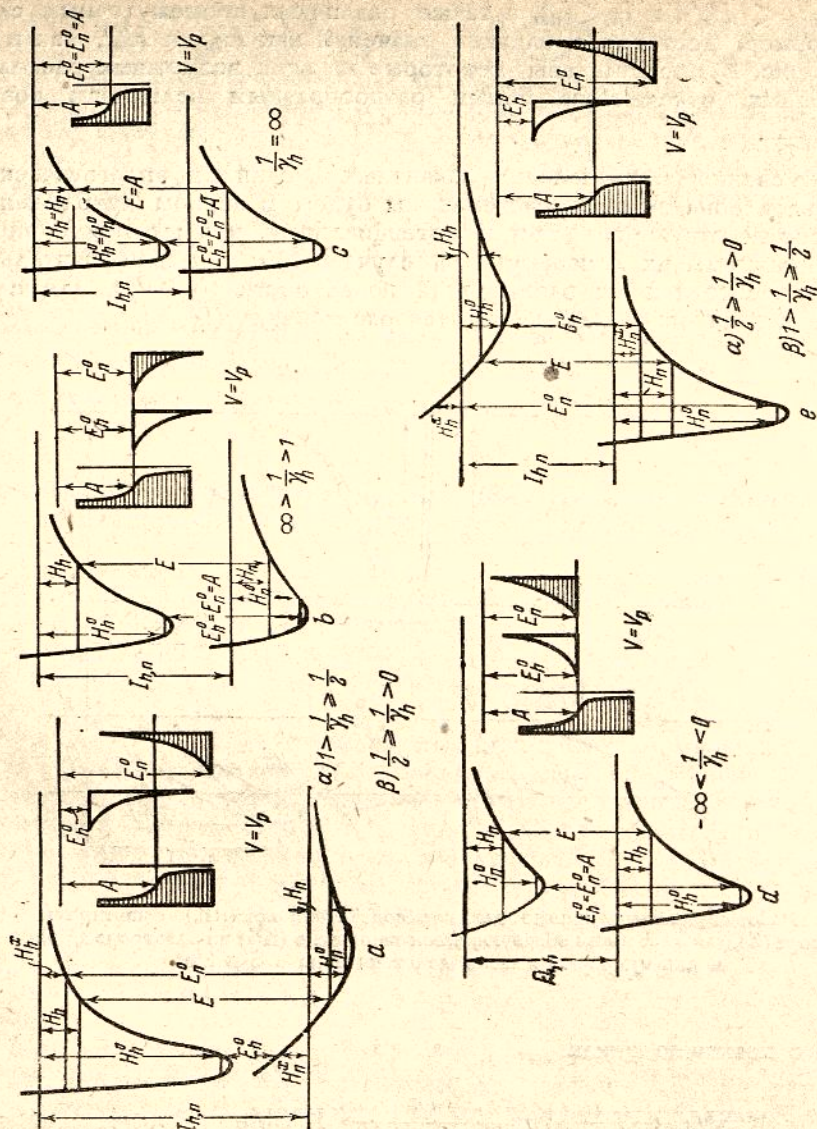


Рис. 2. Возможное расположение кривых потенциальной энергии и соответствующее им распределение электронных уровней

откуда

$$\text{для (a) и (e): } \begin{cases} E_h^0 - E = -(H_h^0 - H_h) - (\pm H_n^x + H_n) = -\gamma_h (H_h^0 - H_h), \\ E_n^0 - E = (H_n^0 - H_n) - (\pm H_h^x - H_h) = \gamma_n (H_n^0 - H_n), \end{cases}$$

$$\text{для (b), (c) и (d): } E_h^0 - E = E_n^0 - E = -(H_h^0 - H_h) + (H_n^0 - H_n) = -\gamma_h (H_h^0 - H_h) = +\gamma_n (H_n^0 - H_n),$$

где

$$\text{для (a) и (e): } \frac{1}{\gamma_h} = \frac{(H_h^0 - H_h)}{(H_h^0 - H_h) + (H_n \pm H_n^x)}; \quad \frac{1}{\gamma_n} = \frac{(H_n^0 - H_n)}{(H_n^0 - H_n) + (H_h \mp H_h^x)}$$

$$\text{для (b), (c) и (d): } \begin{aligned} \frac{1}{\gamma_h} &= \frac{(H_h^0 - H_h)}{(H_h^0 - H_h) - (H_n^0 - H_n)}, \\ \frac{1}{\gamma_n} &= \frac{-(H_n^0 - H_n)}{(H_h^0 - H_h) - (H_n^0 - H_n)}. \end{aligned}$$

Для принятого выше прямолинейного изменения H с l (на интересующих нас участках потенциальных кривых) величины $\frac{1}{\gamma_h}$ и $\frac{1}{\gamma_n}$ постоянны, так как могут быть выражены через отношение угловых коэффициентов прямых. При этом сумма их всегда равна единице:

$$\frac{1}{\gamma_h} + \frac{1}{\gamma_n} = 1,$$

а значения лежат для случаев a и e в области правильных дробей (противоположный наклон прямых), для случаев же b , c и d (наклон в одном направлении) — в области любых отрицательных чисел и положительных чисел, больших единицы ($-\infty < \frac{1}{\gamma_h} < 0$ и $1 < \frac{1}{\gamma_n} \leq +\infty$).

Принимая далее справедливым максвелл-большмановское распределение для вибрационных уровней ионов, находящихся в потенциальных „ямах“, получим, что число адсорбированных ионов, обладающих текущим занятым (N_n) или вакантным (N_h) электронным уровнем E , равняется ($\sqrt{H^0} - H$ опущен):

$$N_h = q_h N_h^0 \exp \left\{ \frac{H_h^0 - H_h}{kT} \right\} = q_{h,h} N_h^0 \exp \left\{ \frac{E - E_h^0}{\gamma_h kT} \right\}, \quad (2)$$

$$N_n = q_n N_n^0 \exp \left\{ \frac{H_n^0 - H_n}{kT} \right\} = q_{n,n} N_n^0 \exp \left\{ \frac{E_n^0 - E}{\gamma_n kT} \right\}, \quad (3)$$

причем основные уровни E_h^0 и E_n^0 связаны с A (разностью энергий, отвечающих минимумам кривых) для случаев a и e соотношением (см., например, 2, a):

$$\frac{E_h^0}{\gamma_h} + \frac{E_n^0}{\gamma_n} = A, \quad (4)$$

а для случаев b , c и d :

$$E_h^0 \simeq E_n^0 \simeq A. \quad (5)$$

С другой стороны, вероятности того, что соответствующий текущий электронный уровень E в металле является занятым $[n(E)]$ или вакантным $[\nu(E)]$, если работа выхода электрона φ , а электродный потенциал V равны, согласно статистике Ферми-Дирака (изменением $\sqrt{E - R}$ пренебрегаем):

$$n(E) = \frac{g}{1 + \exp \left\{ \frac{E - \varphi + eV}{kT} \right\}}, \quad (6)$$

$$\nu(E) = g \left(1 - \frac{1}{1 + \exp \left\{ \frac{E - \varphi + eV}{kT} \right\}} \right). \quad (7)$$

Обозначая через $P_{h,E}$ и $P_{n,E}$ вероятности туннель-эффекта (для уровня E) через энергетический барьер для переходов электрона с металла на ион K^hS и с иона K^nS на металл и полагая, что адсорбция далека от насыщения (т. е., что N_h^0 и N_n^0 прямо пропорциональны концентрациям ионов в растворе c_h и c_n), получим для равновесного состояния:

$$\begin{aligned} k_h P_{h,E} c_h \frac{\exp \left\{ \frac{E - E_h^0}{\gamma_h kT} \right\}}{1 + \exp \left\{ \frac{E - \varphi + eV_p}{kT} \right\}} &= \\ = k_n P_{n,E} c_n \left(1 - \frac{1}{1 + \exp \left\{ \frac{E - \varphi + eV_p}{kT} \right\}} \right) \exp \left\{ \frac{E_n^0 - E}{\gamma_n kT} \right\}, \end{aligned}$$

откуда

$$v_p = \frac{\varphi - A}{\varepsilon(h-n)} + \frac{kT}{\varepsilon(h-n)} \ln \frac{k_h P_h c_h}{k_n P_n c_n}. \quad (8)$$

Поскольку величины $k_h P_h$ и $k_n P_n$ не слишком отличаются друг от друга, то для растворов, у которых $\frac{c_h}{c_n} = 1$ (точное отношение активностей), равновесное состояние ($V = V_p$) достигается тогда, когда основной электронный уровень в металле $\varphi - eV_p$ равен A [см. уравнение (8)]. В соответствии с этим, а также с уравнениями (2) и (3) взаимное расположение и распределение вакантных и занятых электронных уровней в металле и ионах изобразится (для $V = V_p$) схемами, приведенными на рис. 2. Так, для случаев *b*, *c* и *d* основные уровни электронов в металле и ионах совпадают, поскольку $E_h^0 \simeq E_n^0 \simeq A$. При этом в случае *c* все ионы имеют лишь один (вакантный для $K^h \text{SMe}$ и занятый для $K^n \text{SMe}$) энергетический уровень электрона, равный основному, т. е. A . В случае *b* все электронные уровни ионов, как вакантные, так и занятые, расположены, начиная от A и глубже, а в случае *d*, наоборот, выше, чем основной. Вероятность их существования изменяется, согласно уравнениям (2) и (3), по экспоненциальному закону с различной скоростью в зависимости от значений коэффициентов γ_h и γ_n . При расположениях, соответствующих *a* и *e*, у ионов имеются два различных основных электронных уровня: вакантный E_h^0 и занятый E_n^0 . Поскольку в этих случаях $\frac{1}{\gamma_h}$ и $\frac{1}{\gamma_n}$ представляют собой правильные, положительные дроби, основной уровень в металле (A) лежит между E_h^0 и E_n^0 , а именно: $|E_h^0| < |A| < |E_n^0|$ в соответствии с уравнением (4). Согласно же уравнениям (2) и (3), вероятность существования вакантного уровня (E) здесь падает с ростом (E), а занятого растет.

О форме зависимости перенапряжения от плотности тока

Случай (*c*). То обстоятельство, что для отсутствия перенапряжения недостаточно нулевых значений η , яснее всего видно из рассмотрения предельного случая (*c*). Здесь потенциальные кривые для исходного и конечного иона приняты настолько близкими друг к другу по форме, что их можно считать совершенно одинаковыми и расположенными одна параллельно другой. Поскольку $H_h^0 = H_n^0$, а любые соответственные значения H_h и H_n также одинаковы, постольку для любого вибрационного уровня исходного или конечного иона энергетический уровень электрона один и тот же, а именно:

$$E = E_h^0 = E_n^0 = I = \text{const.}$$

Таким образом связь между E и H [см. уравнения (1)] исчезает и вероятность, что адсорбированный ион имеет вакантный или занятый электронный уровень E становится достоверностью (т. е. единицей при соответствующей нормировке) для $E = I$ и нулем для всех остальных значений E . Электронные переходы (с металла на ион и обратно) совершаются, следовательно, на энергетическом уровне I , а вероятность их изменяется в зависимости от положения основного уровня в металле ($\varphi - eV$), т. е. в конечном итоге от величины перенапряжения η . При этом допускается, что наличие электродного потенциала не искажает (в первом приближении) электронных уровней ионов. Полагая далее, что параметры начального потенциального барьера, высота и ширина которого соответствуют уровню I , существенно не изменяются с η , можно считать величины $P_{h,I}$ и $P_{n,I}$ постоянными, независимыми от η .

Сказанное позволяет написать следующее выражение для плотности тока (верхний знак относится к катодному, а нижний к анодному процессам):

$$\pm D = \frac{k_h' P_h, r c_h}{1 + \exp \left\{ \frac{I - \varphi + eV}{kT} \right\}} - k_n' P_n, r c_n \left(1 - \frac{1}{1 + \exp \left\{ \frac{I - \varphi + eV}{kT} \right\}} \right),$$

откуда

$$V = V_p + \eta = \frac{\varphi - I}{e} + \frac{kT}{e} \ln \frac{k_h' P_h, r c_h \left(1 \mp \frac{D}{D_{пк}} \right)}{k_n' P_n, r c_n \left(1 \pm \frac{D}{D_{па}} \right)}, \quad (9)$$

где

$$D_{пк} = k_h' P_h, r c_h, \quad D_{па} = k_n' P_n, r c_n. \quad (10)$$

Принимая во внимание уравнение (8) и то обстоятельство, что в этом случае $k_h' = k_h$, а $k_n' = k_n$, получим для η выражение, тождественное по виду с уравнением для концентрационной поляризации:

$$\eta = \frac{kT}{e} \ln \frac{\left(1 \mp \frac{D}{D_{пк}} \right)}{\left(1 \pm \frac{D}{D_{па}} \right)}. \quad (11)$$

Величина перенапряжения и, в частности, практическое отсутствие его определяется, следовательно, значениями $D_{пк}$ и $D_{па}$. Если предельные плотности тока достаточно велики по сравнению с обычно применяемыми D , то η мало. Последнее может иметь место, когда, например, вероятность туннель-эффекта, зависящая от высоты и ширины потенциального барьера, достаточно велика. В противном случае, даже при сравнительно больших, физически допустимых значениях $kс$ перенапряжение, несмотря на нулевое значение коэффициента γ , становится вполне измеримой величиной. Если в случае (с), наряду с замедленным разрядом, имеется концентрационная поляризация, т. е. если c_h и c_n в приэлектродном слое являются функциями D и скорости диффузии:

$$c_h = c_h^0 \left(1 \mp \frac{D}{\Delta_h} \right); \quad c_n = c_n^0 \left(1 \pm \frac{D}{\Delta_n} \right),$$

то уравнение (11) принимает вид:

$$\eta = \frac{kT}{e} \ln \frac{1 \mp D \left(\frac{1}{\Delta_h} + \frac{1}{D_{пк}} \right)}{1 \pm D \left(\frac{1}{\Delta_n} + \frac{1}{D_{па}} \right)}. \quad (12)$$

Когда Δ и $D_{п}$ резко различны по величине, новые предельные плотности тока:

$$\frac{1}{D'_{п}} = \frac{1}{\Delta} + \frac{1}{D_{п}}$$

(для последовательно протекающих стадий: диффузии и разряда), в противоположность рассмотренному ранее [5] сочетанию двух параллельных стадий (диффузия „свободного“ и диссоциация комплексного иона), будут определяться не наибольшей, а наименьшей из них. Поскольку $D_{п}$ и Δ одинаковым образом связаны с концентрацией ионов в растворе, присутствие замедленного разряда в таком сочетании может быть экспериментально установлено по влиянию материала электрода на η и по независимости части $D_{п}'$ от скорости перемешивания электролита.

Случаи (b) и (d). Величина E здесь переменна и зависимость ее от H , данная уравнениями (1), сохраняется. Чтобы получить выражения для D , необходимо, следовательно, просуммировать (или, отказавшись от дискретного расположения уровней, проинтегрировать) вероятности переходов по всем возможным E , т. е.¹:

$$\pm D = \int_{E_{1h}}^{E_{2h}} \frac{k_h c_h P_{h,E} \exp \left\{ \frac{E - E_h^0}{\gamma_h k T} \right\} dE}{1 + \exp \left\{ \frac{E - \varphi + eV}{kT} \right\}} - \int_{E_{1n}}^{E_{2n}} \frac{k_n c_n P_{n,E} \exp \left\{ \frac{E_n^0 - E}{\gamma_n k T} \right\} \cdot \exp \left\{ \frac{E - \varphi + eV}{kT} \right\} \cdot dE}{1 + \exp \left\{ \frac{E - \varphi + eV}{kT} \right\}}. \quad (13)$$

Допуская в первом приближении, что P_h , P_n , k_h и k_n мало изменяются с E по сравнению с остальными подинтегральными выражениями, и принимая во внимание уравнения (4), (5) и (8), получим, вводя подстановку:

$$\frac{1}{\gamma_h} = \frac{\pm n}{m} \quad \text{и} \quad z = \exp \left\{ \frac{E - \varphi + eV}{mkT} \right\} \quad (14)$$

(где n и m — любые целые положительные числа), что

$$\pm D = mkT k_h c_h P_h \exp \left\{ \frac{\varphi - eV - E_h^0}{\gamma_h k T} \right\} \left(I_h - I_n \exp \left\{ \frac{e\eta}{kT} \right\} \right), \quad (15)$$

а

$$I = \int_{z_1}^{z_2} \frac{z^{\pm n - 1} dz}{1 + z^m}. \quad (16)$$

Индексы h и n у I показывают лишь возможное различие пределов интегрирования. Уравнение (15) справедливо для любых $\frac{1}{\gamma_h}$, не равных $\pm \infty$ и выражающихся отношением двух целых чисел.

В частности, для случая (d), где

$$\frac{1}{\gamma_h} = \frac{-n}{m}, \quad E_h^0 = E_n^0 = E_{1h} = E_{1n} = A \quad \text{и} \quad E_{2h} = E_{2n} = +\infty,$$

¹ Для дальнейшего необходимо иметь в виду, что

$$k_h = k_h' \frac{1}{\gamma_h k T}$$

и соответственно

$$k_n = k_n' \frac{1}{\gamma_n k T},$$

так как интеграл

$$\int_{(E - E_h^0) = -\infty}^{(E - E_h^0) = 0} N_h^0 q_{E,h} \exp \left\{ \frac{E - E_h^0}{\gamma_h k T} \right\} dE$$

должен быть равен всему числу адсорбированных ионов N_h^0 . Аналогично для N_n^0 . Действительно, в результате интегрирования получим:

$$N_h^0 = N_h^0 q_{E,h} | \gamma_h | k T,$$

откуда $q_{E,h}$, входящая множителем в k_h , равна $\frac{1}{\gamma_h k T}$.

оно преобразуется к виду:

$$\pm D = mkT k_h c_h P_h \left(1 - \exp\left\{\frac{e\eta}{kT}\right\}\right) z_1^n \int_{s_1}^{+\infty} \frac{dz}{z^{n+1} (1+z^m)} = M z_1^n \int_{s_1}^{+\infty} \frac{dz}{z^{n+1} (1+z^m)}. \quad (17)$$

Последнее дает, например, для $m=1$, т. е. для любых целых отрицательных $\frac{1}{\gamma_h}$:

$$\pm D = M \left\{ \frac{1}{n} - \frac{z_1}{n-1} + \frac{z_1^2}{n-2} - \dots - (-1)^n z_1^{n-1} + (-1)^n z_1^n \ln(1+z_1^{-1}) \right\}, \quad (18)$$

где

$$z_1 = \frac{k_h c_h P_h}{k_n c_n P_n} \exp\left\{\frac{e\eta}{kT}\right\}.$$

Для катодной поляризации ($\eta < 0$) величина z_1^{-1} больше единицы и $\ln(1+z_1^{-1})$ можно в первом приближении рассматривать как слабо меняющуюся, почти постоянную величину по сравнению с переменной z_1 . Напротив, для анодного перенапряжения ($\eta > 0$) изменение логарифма сравнимо с изменением z_1 . Разлагая (для $\eta > 0$) логарифм в ряд по степеням z_1^{-1} и преобразуя (18), получим:

$$-D = M \left\{ \frac{z_1^{-1}}{n+1} - \frac{z_1^{-2}}{n+2} + \frac{z_1^{-3}}{n+3} - \dots \right\}. \quad (19)$$

Сложная зависимость катодной и анодной поляризации от плотности тока, представленная уравнениями (18) и (19), значительно упрощается для достаточно больших абсолютных значений (η). Чем больше последнее, тем меньшее число членов ряда может быть принято во внимание ($z_1 < 1$ для катодного, а $z_1^{-1} < 1$ для анодного процесса). Ограничиваясь, например, первыми членами полиномов (18) и (19), находим зависимости, аналогичные (11):

$$\eta = \pm \frac{kT}{e} \ln \left(1 - \frac{D}{D_n}\right), \quad (20)$$

катодная и анодная предельные плотности тока в которых

$$D_{\text{пк}} = \frac{kT k_h c_h P_h}{n} = k_h' c_h P_h, \quad D_{\text{па}} = \frac{kT k_n c_n P_n}{n+1} = k_n' P_n c_n$$

тождественны с соответствующими выражениями уравнения (10). Учет двух членов ряда приводит к

$$\eta = \pm \frac{kT}{e} \ln \left[\frac{a+1}{2} - \frac{|a-1|}{2} \sqrt{1+bD} \right], \quad (21)$$

где

$$a_k = \frac{n-1}{n} \frac{k_n c_n P_n}{k_h c_h P_h}, \quad a_A = \frac{n+2}{n+1} \frac{k_h c_h P_h}{k_n c_n P_n},$$

$$b_k = \frac{4ak}{(a_k-1)^2 k_h' c_h P_h}, \quad b_A = \frac{4a_A}{(a_A-1)^2 k_n' c_n P_n},$$

а значения $D_{\text{пк}}$ и $D_{\text{па}}$ остаются прежними¹. Легко видеть, что под логарифмом будет находиться решение уравнения, степень которого тем

¹ Необходимо иметь в виду, что при малых n , например, 1 или 2, учет первых двух членов ряда может охватить полностью полином. В этом случае параметр a включает в себя логарифм и будет иметь выражение, отличное от вышеприведенных. Например, при учете двух членов ряда в случае (d) для катодной поляризации при $n=1$:

$$a_k = \frac{k_n c_n P_n}{k_h c_h P_h \ln \left[1 + \frac{k_n c_n P_n}{k_h c_h P_h} \exp\left\{\frac{-e\eta}{kT}\right\} \right]}.$$

выше, чем больше членов разложения принято во внимание. Аналогичным путем из уравнения (17) могут быть получены зависимости и для других комбинаций чисел n и m при

$$\frac{1}{\gamma_h} = -\frac{n}{m}.$$

Случай (b) весьма близок к рассмотренному (d), отличается от него лишь небольшими деталями ($\frac{1}{\gamma_h}$ и $\frac{1}{\gamma_n}$ меняются местами: первая становится положительной, а вторая отрицательной величиной) и не приводит к новым формам зависимости η от D . Здесь:

$$\frac{1}{\gamma_h} = \frac{+n}{m}, \quad E_h^0 = E_n^0 = E_{2h} = E_{2n} = A \quad \text{и} \quad E_{1h} = E_{1n} = -\infty$$

и уравнение (15) дает, например, для $m=1$:

$$\begin{aligned} -D &= M \left\{ \frac{z_1^{-1}}{n-1} - \frac{z_1^{-2}}{n-2} + \dots + (-1)^n z_1^{-n+1} - (-1)^n z_1^{-n} \ln(1+z_1) \right\}, \\ +D &= M \left\{ \frac{1}{n} - \frac{z_1}{n+1} + \frac{z_1^2}{n+2} - \dots \right\}. \end{aligned}$$

Приближенные решения последних (с учетом одного или двух членов разложения) идентичны по форме (20) и (21) и отличаются лишь выражением для параметра α :

$$\alpha_k = \frac{n+1}{n} \frac{k_n c_n P_n}{k_h c_h P_h}, \quad \alpha_A = \frac{n-2}{n-1} \frac{k_h c_h P_h}{k_n c_n P_n}.$$

Приведенные примеры снова показывают, что то или иное значение коэффициента γ сказывается лишь на форме связи η с D . Величина же перенапряжения, практическое отсутствие его при данной плотности тока определяется в первую очередь значением D_{Π}^* , зависящим от параметров потенциального барьера, энергии адсорбции сольватированных или комплексных ионов, индивидуальных особенностей металла и т. п. Конечно, D_{Π} не является строго постоянной величиной, неизменяющейся с ростом (η), так как при выводе уравнений сделан ряд упрощений [опущен $\sqrt{H^0 - H}$ в (2) и (3), $\sqrt{E - R}$ в (6) и (7), приняты постоянными P_{hE} и P_{nE} и др.]. Однако изменения ее с η малы по сравнению с оставшейся в уравнениях экспоненциальной связью плотности тока с перенапряжением. Кривая $\eta(D)$ должна, следовательно, отразить существование D_{Π} , давая резкое возрастание углового коэффициента $\left| \frac{d\eta}{dD} \right|$ для D , сравнимых с D_{Π} . Поскольку существование D_{Π} не должно зависеть от величины коэффициента γ , представляло известный интерес выяснить, при каких условиях

* В то время как для малых (η) форма связи η с D довольно сложна и зависит от $\frac{1}{\gamma_h}$, при больших (η) всегда справедливо уравнение (20) и, следовательно, для любых n и m , отвечающих случаям (b) и (d), существует D_{Π} . Например, в случае (d) уравнение (15) может быть записано в виде:

$$\pm D = M z_1^{+n} \int_{z_1}^{\infty} \frac{z^{-n-1} dz}{1+z^m}.$$

При $\eta \ll 0$ величиной z^m можно пренебречь по сравнению с 1, что приводит после интегрирования к $+D = \frac{M}{n}$, т. е. к уравнению (20). Обратно, при $\eta \gg 0$ можно пренебречь 1 по сравнению с z^m и получить $-D = \frac{M z_1^{-m}}{n+m}$, которое, имея в виду уравнение (14) и примечание (стр. 724), легко преобразовать в (20).

она может быть реализована в случаях (а) и (е), рассмотренных в работе Герни по перенапряжению водорода.

Случаи (а) и (е). Здесь мы имеем дело с обычными для теории замедленного разряда значениями $\frac{1}{\gamma_h}$ (правильные положительные дроби), допускаемыми обоими ее вариантами (например, протонным и электронным механизмом для водорода). Ограничимся разбором наиболее простого частного случая, когда $\frac{1}{\gamma_h} = \frac{1}{2}$, поскольку любые другие могут быть рассмотрены аналогичным способом. Принимая во внимание, что для $n = +1$ и $m = 2$:

$$E_h^0 + E_n^0 = 2A, \quad E_h^0 = E_{2h}, \quad E_n^0 = E_{1n}, \quad E_{1h} = -\infty \quad \text{и} \quad E_{2n} = +\infty,$$

получим из (15):

$$\pm D = M_1 k^{-1} x^{-1} \left\{ \arctg kx - \exp \left\{ \frac{e\eta}{kT} \right\} \arctg kx^{-1} \right\}, \quad (22)$$

где

$$M_1 = 2kTk_h c_h P_h, \quad k = \exp \left\{ \frac{E_h^0 - E_n^0}{4kT} \right\} > 1 \quad \text{и} \quad x = \left(\frac{k_h c_h P_h}{k_n c_n P_n} \right)^{1/2} \exp \left\{ \frac{e\eta}{2kT} \right\}.$$

Если абсолютное значение перенапряжения не слишком велико, а именно:

$$|\eta| e \leq \frac{E_h^0 - E_n^0}{2}, \quad (23)$$

т. е. если изменения катодного и анодного потенциалов таковы, что основной электронный уровень в металле ($\varphi - eV$) всегда находится между E_h^0 и E_n^0 , то (для $\frac{k_h c_h P_h}{k_n c_n P_n}$, не сильно отличающегося от единицы):

$$kx > 1, \quad kx^{-1} > 1$$

и арктангенсы можно считать в первом приближении маломеняющимися (постоянными) величинами по сравнению с x . Уравнение (22) превращается тогда в обычную для замедленного разряда зависимость η от D :

$$\pm D = k_1 \exp \left\{ \frac{-\eta e}{2kT} \right\} - k_2 \exp \left\{ \frac{+\eta e}{2kT} \right\}, \quad (24)$$

где

$$k_1 = M_1 k^{-1} \left(\frac{k_h c_h P_h}{k_n c_n P_n} \right)^{-1/2} \arctg kx, \quad k_2 = M_1 k^{-1} \left(\frac{k_h c_h P_h}{k_n c_n P_n} \right)^{-1/2} \arctg kx^{-1}.$$

Напротив, если $|\eta|$ значительно больше, чем в (23), и основной электронный уровень в металле лежит, следовательно, выше E_h^0 (катодный процесс) или ниже E_n^0 (анодный процесс), то

$$kx < 1, \quad kx^{-1} > 1$$

для катодного перенапряжения и

$$kx > 1, \quad kx^{-1} < 1$$

для анодного. Разлагая арктангенсы с аргументами, меньшими единицы, в ряд и ограничиваясь первыми членами разложения, получим:

$$\eta = \pm \frac{kT}{e} \ln a \left(1 - \frac{D}{D_{\pi}} \right), \quad (25)$$

где

$$a_k = \left(\frac{k_n c_n P_n}{k_h c_h P_h} \right)^{1/2} \frac{k}{\arctg kx^{-1}},$$

$$a_A = \left(\frac{k_h c_h P_h}{k_n c_n P_n} \right)^{1/2} \frac{k}{\arctg kx},$$

а $D_{\pi k}$ и $D_{\pi A}$ имеют те же значения, что и в (10).

Таким образом и в этом случае, как и для любых других значений $\frac{1}{\gamma_h}$, электронный вариант теории замедленного разряда приводит к существованию предельных плотностей тока¹ (медленно возрастающих при увеличении $|\eta|$).

Из условия (23) следует, однако, что существование D_{Π} может быть обнаружено лишь тогда, когда E_h^0 и E_n^0 не слишком различаются друг от друга, что не исключено для некоторых конкретных случаев перезарядки ионов. Напротив, если бы оказалось, что перенапряжение водорода, например, на ртутном катоде, определяется скоростью электронных (а не протонных) переходов, то, принимая во внимание большую ионизационный потенциал водородного атома, следует ожидать, что $E_h^0 - E_n^0$ составляет здесь около десятка электронов-вольт. Так как для плотностей тока, обычно применяемых при измерениях, величина перенапряжения водорода не превосходит 1,5 В, то условие (23) выполняется и наблюдаемая зависимость η от D имеет тот же вид, что и уравнение (24).

Существование предельной плотности тока вызвано, очевидно, тем обстоятельством, что при очень больших $|\eta|$ основной электронный уровень в металле ($\varphi - N$) расположен так высоко (соответственно низко), что практически всему набору вакантных (занятых) электронных уровней адсорбированных ионов противостоят почти целиком заполненные (вакантные) уровни в металле. Вследствие этого скорость электронных переходов, а следовательно, и D , мало изменяется при дальнейшем увеличении $|\eta|$. Некоторым аналогом D_{Π} может, в известной мере, служить ток насыщения (точнее говоря, предэкспоненциальный фактор) в эффекте Ричардсона (электронная эмиссия).

В заключение остановимся на выборе пределов интегрирования и в связи с этим на возможном влиянии адсорбционных явлений на форму зависимости η от D . Во всех рассмотренных выше случаях интегрирование проводилось от основного электронного уровня в растворе до $+$ или $-\infty$. Этим самым принимались во внимание (правда, несколько искусственно, если учесть допущение о постоянстве γ) „свободные“ (не находящиеся в потенциальной „яме“) ионы. Так как при достаточно больших N (по сравнению с kT) таких ионов очень немного, то ошибка будет не слишком велика, если проводить интегрирование в конечных пределах. В частности, для случая $\frac{1}{\gamma_h} = \frac{1}{2}$ пределами могут служить E_h^0 и E_n^0 . Уравнение (15) преобразуется тогда ($n=1, m=2$) к виду:

$$\pm D = M_1 k^{-1} x^{-1} \left(1 - \exp \left\{ \frac{e\eta}{kT} \right\} \right) \operatorname{arctg} \frac{k - k^{-1}}{x + x^{-1}}. \quad (26)$$

При выполнении условия (23) арктангенс можно считать в первом приближении постоянной величиной (его аргумент больше единицы) и уравнение (26) переходит в (24). Обратно, для очень больших $|\eta|$, когда (23) не соблюдается, для катодного и анодного процесса отношение

$$\frac{k - k^{-1}}{x + x^{-1}} < 1.$$

¹ Является ли этот результат характерным лишь для теории электронных переходов или он вытекает также из других возможных механизмов замедленного разряда, будет рассмотрено в следующем сообщении. Как известно, D_{Π} допускается и обычной формой уравнения замедленного разряда, но лишь в частных случаях для $a_1=0$ и $a_1=1$. См., например, О. Есин, М. Лошкарёв и К. Софийский, Журнал физ. химии, 10, 139, 1937. Вопрос этот представляет известный интерес с точки зрения отыскания доступных экспериментальных методов, позволяющих выяснить, в каких случаях замедленного разряда имеет место электронный механизм, а также и потому, что почти для всех других видов поляризации (концентрационной, замедленной диссоциации, замедленного образования двух- или трехмерных зародышей кристалла) существует D_{Π} .

Разлагая арктангенс в ряд и ограничиваясь первым членом полинома, получим уравнение, тождественное с (11) не только по форме, но и по выражению для предельных плотностей тока. Можно полагать, что и в случаях (b) и (d) выбор конечных пределов интегрирования, например A и $I_{h,n}$, приведет к зависимости (11), а не к (20).

С другой стороны, если в случае $\frac{1}{\gamma_h} = \frac{1}{2}$ (и, вероятно, для любых правильных, положительных дробей; автором было проверено только для $\frac{1}{\gamma_h} = \frac{1}{3}$) принять оба предела бесконечными (т. е. $+\infty$ и $-\infty$), то уравнение (15) приводит к зависимости:

$$\pm D = M_1 k^{-1} \left(\frac{k_n c_n P_n}{k_h c_h P_h} \right)^{1/2} \left[\exp \left\{ \frac{-\eta e}{2kT} \right\} - \exp \left\{ \frac{+\eta e}{2kT} \right\} \right], \quad (27)$$

константы которой, однако, не позволяют ни при каких значениях $|\eta|$ получить D_n . Другими словами, при этих условиях может быть получена обычная для теории замедленного разряда форма связи η с D .

Выбор бесконечных пределов интегрирования для случаев (a) и (e) предполагает, что основной вакантный электронный уровень адсорбированных ионов очень высок, а основной занятый очень глубок по отношению к $(\varphi - eV_p)$. Последнее, как уже отмечалось выше, является лишь одним из возможных частных случаев, отвечающих той или иной конкретной системе ионов. В известной мере, однако, сохранению формы связи η с D , данной в уравнении (27), может способствовать изменение электростатической части энергии адсорбции ионов. Так, например, если в случаях (a) и (e) оба сорта ионов имеют положительный заряд, то при увеличении катодного перенапряжения рост электростатической части энергии адсорбции ведет к относительно большему углублению потенциальной „ямы“ для K^h , чем для K^n . Если при этом расстояние между минимумами потенциальных кривых остается попрежнему достаточно большим (несмотря на некоторое сближение их), то уровень E_h^0 повышается, а уровень E_n^0 понижается и пределы $|\eta|$, при которых справедлива зависимость (27), расширяются для катодного процесса, но сужаются для анодного. Этот эффект усиливается ростом (для $\eta < 0$) или уменьшением (для $\eta > 0$) значений $D_{\text{нв}}$ и $D_{\text{на}}$, поскольку последние (через k_h' и k_n') непосредственно связаны с энергией адсорбции ионов.

Обратно, если оба сорта ионов несут отрицательный заряд ($K^h S$ и $K^n S$ — комплексные анионы), то изменение энергии адсорбции с η будет способствовать расширению пределов применимости (27) для анодного процесса. В том случае, когда один из ионов, например K^h , дает с частицами раствора комплексный анион, а K^n имеет положительный заряд, то расширение или сужение диапазона $|\eta|$, внутри которого справедливо (27), будет зависеть от соотношения абсолютных значений зарядов обоих сортов ионов (комплексного аниона $K^h S$ и катиона $K^n S$).

Наконец, при больших перенапряжениях не исключена возможность настолько сильного изменения величин B_h и B_n , что константа скорости процесса адсорбции (или десорбции) сольватированного или комплексного иона станет сравнимой с константой замедленного разряда, и величина перенапряжения будет определяться скоростями обеих стадий.

Выводы

1. В настоящем сообщении сделана попытка выяснить на примере перезарядки ионов и родственных ей электродных процессов, к каким выводам приводит применение к подобного рода случаям электронного варианта теории замедленного разряда, имея в виду, что, согласно этой теории, здесь можно ожидать самых разнообразных и несколько необычных значений коэффициента γ (дробных, нулевых, отрицательных и т. п.).

2. Показано, что то или иное значение γ (включая и нулевое) не является достаточным критерием присутствия или отсутствия перенапряжения η , а отражается лишь на форме зависимости его от плотности тока.

3. Выведенные (в первом приближении) зависимости перенапряжения от плотности тока достаточно сложны и разнообразны по форме для значений $|\eta|$, не превосходящих известной величины. Напротив, при больших $|\eta|$ они переходят для всевозможных γ (включая и обычные, например $\gamma=2$) в уравнения, тождественные по виду с выражением для концентрационной поляризации. Последнее показывает, что теория электронных переходов допускает существование предельных плотностей тока D_{π} в замедленном разряде для любых γ . Некоторым аналогом D_{π} может, повидимому, служить ток насыщения в эффекте Ричардсона.

Автор весьма признателен акад. А. Н. Фрумкину за ценные советы и указания по данной работе.

Свердловск
Уральский индустриальный институт
Лаборатория теоретической электрохимии

Поступило в редакцию
13 декабря 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. R. Abegg, I. Neustadt, Z. Elektrochem., **15**, 264, 1909; **16**, 520, 1910; H. Cady, R. Taft, J. Phys. Chem., **29**, 1057, 1075, 1925; Partington, Skeen, Trans. Farad. Soc., **30**, 1062, 1934.
2. R. Gurney, Proc. Roy. Soc., **134**, 137, 1931; I. Horiuti, M. Polanyi, Acta Physicochimica URSS, **2**, 505, 1935; I. Butler, Proc. Roy. Soc., **157**, 423, 1936; Z. Elektrochem., **44**, 55, 1938; K. Wirtz, Z. Elektrochem., **44**, 303, 1938; О. Есин, В. Кожеуров, Acta Physicochimica URSS (в печати).
3. А. Фрумкин, Z. physik. Chem., **164**, 121, 1933; Physik. Z. Sowjetunion, **4**, 364, 1933.
4. С. Карпачев и С. Ремпель, Журнал физич. химии, **11**, 144, 1938.
5. О. Есин, М. Лошкарев, Acta Physicochimica URSS, **10**, 513, 1939.
6. F. Foerster, Elektrochemie wässer. Lösungen, S. 414, 1922.