

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ НА РТУТНОМ КАТОДЕ
В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ КИСЛОТ

I. СОЛЯНАЯ И БРОМИСТОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТЫ

З. А. Иофа

Вопрос о зависимости перенапряжения от концентрации в растворах кислот неоднократно рассматривался в литературе. Однако опытный материал относился к концентрациям кислот, не превышающим $2N$.

Мы не будем здесь излагать материал, относящийся к разбавленным растворам кислот, так как он подробно разобран в двух работах Левиной и Заринского².

Напомним только, что в этих работах подтверждена справедливость выведенной А. Н. Фрумкиным зависимости³

$$\varphi + \psi_1 = \frac{2RT}{F} \ln [H^+] - \frac{2RT}{F} \ln i + \text{const}, \quad (1)$$

где φ — потенциал катода, ψ_1 — значение потенциала на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности металла, i — плотность тока, $[H^+]$ — концентрация ионов водорода в растворе¹).

В присутствии избытка нейтральной соли увеличение концентрации ионов водорода в растворе оказывает лишь незначительное влияние на величину ψ_1 -потенциала, и тогда для перенапряжения при $i = \text{const}$ имеем

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{2RT}{F} \ln [H^+] + \text{const} \\ \eta &= - \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \text{const}, \end{aligned} \quad (2)$$

где η означает перенапряжение.

В отсутствии же нейтральной соли в разбавленных растворах кислот имеет место соотношение:

$$\psi_1 = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln [H^+]. \quad (3)$$

Подставляя его в уравнение (1), находим, что

$$\eta = \text{const}.$$

Постоянство перенапряжения при изменении концентрации оказывается здесь результатом изменения структуры двойного слоя и справедливо только при соблюдении определенных условий, при которых сохраняет свое значение уравнение (3).

В этом заключается существенное отличие теории замедленного разряда ионов от рекомбинационной теории, по которой, по крайней мере в первом приближении, перенапряжение во всех условиях не зависит от состава раствора⁴.

¹) В разбавленных растворах величина ψ_1 может быть, согласно теории Штерна, отождествлена с электрокинетическим (дзета) потенциалом.

Вывод о независимости перенапряжения от концентрации ионов водорода в растворе по теории замедленного разряда применим только к разбавленным растворам; в более крепких растворах кислот при отсутствии специфической адсорбции величиной ψ_1 в уравнении (1) можно пренебречь, и в этих условиях перенапряжение при увеличении концентрации в 10 раз должно снижаться на 0,058 V, как в присутствии избытка нейтральной соли. Однако при более детальном рассмотрении этого вопроса легко заметить, что в концентрированных растворах кислот появляются новые факторы, не нашедшие отражения в последних выражениях. Одним из этих факторов, как это вытекает из работы по исследованию перенапряжения водорода в растворах поверхностно активных электролитов⁵, является изменение структуры двойного слоя и величины ψ_1 , вызванное специфической адсорбцией анионов, всегда, в большей или меньшей мере, происходящей в концентрированных растворах кислот.

Другим фактором является изменение с концентрацией гидратации ионного равновесия ионов водорода в растворе, которое находит свое отражение в возрастании коэффициента активности кислоты. Оба эти фактора несомненно должны влиять на скорость разряда ионов водорода, а следовательно, и на величину перенапряжения.

Аппаратура и метод измерения

В предыдущей работе⁵ подробно описан прибор с большим ртутным катодом и метод измерения на нем перенапряжения. Для данной работы прибор был переконструирован в том направлении, чтобы его можно было погружать в водяной термостат. Для этого все краны и шлифы были подняты выше линии погружения прибора в воду или выведены наружу термостата. Температура в термостате поддерживалась при $20 \pm 0,2^\circ \text{C}$.

В не очень концентрированных растворах кислот в области плотности тока от 10^{-5} A/cm^2 и выше легко получить величину для перенапряжения с воспроизводимостью в отдельных опытах до $\pm 2-3 \text{ mV}$.

Для этого необходима длительная электролитическая очистка раствора и 2-час. поляризация обновленной поверхности катода. При меньших плотностях тока, когда появляются эффекты, связанные с адсорбцией аниона, измерение значительно затрудняется. Воспроизжимость в этой области плотности тока ухудшается. Ничтожные количества загрязнений сильно снижают перенапряжение. В более концентрированных растворах область, где измерение становится более трудным, передвигается к большим значениям плотности тока (так например, у HCl в 1N эта область лежит при $\lg i = -6$, а у 3N — при $\lg i = -5$). Здесь наблюдаются явления, аналогичные тем, которые описаны в работе с подкисленными растворами галоидных солей⁵. На величину перенапряжения в этой области плотности тока оказывает влияние, с одной стороны, скорость передвижения по кривой $\eta - \lg i$, а с другой — направление этого продвижения. При прямом ходе поляризации перенапряжение получается меньше, чем при обратном. Эти кривые прямого и обратного хода, следовательно, образуют на кривых гистерезисную петлю.

В очень концентрированных растворах постоянство потенциала катода достигается значительно легче; примеси здесь, повидимому, меньше сказываются, чем в более слабых концентрациях. Однако в области малых плотностей тока (ниже $5 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$) в концентрированных растворах HCl ($\sim 12,5 \text{ N}$) и HBr (выше 3—5 N) измерение снова затрудняется. Ничтожные количества кислорода и пр. здесь снова сильно снижают перенапряжение. Однако после тщательной очистки системы, точки, выражающие перенапряжение, по диаграмме $\eta - \lg i$ располагаются даже несколько выше продолжения прямолинейного течения кривой, что приводит к уменьшению влияния плотности тока на пере-

напряжение (см. рис. 2). Причиной того, что в очень концентрированных растворах галоидоводородных кислот (в HBr значительно более заметно, чем в HCl) потенциал катода при малых плотностях тока стремится к постоянной величине, является, повидимому, установление обратного ртутного потенциала вследствие реакции кислоты со ртутью. На это указывают электрокапиллярные кривые в HBr ⁶, из которых видно, что из-за реакции со ртутью измерение при помощи капиллярного электрометра становится невозможным в области тех же значений потенциала, при которых происходит изменение наклона кривых $\eta - \lg i$.

Экспериментальные данные и обсуждение результатов. Соляная кислота

Результаты измерения перенапряжения в растворах от 0,1 до 12,5 N концентрации в области плотности тока от $3 \cdot 10^{-3}$ до 10^{-7} A/cm^2 нанесены на рис. 1 в виде кривых $\eta - \lg i$. Для 0,1 N HCl , как видно из кривой, все точки, согласуясь с уравнением Тафеля, хорошо располагаются на одной прямой. Наклон ее для коэффициента b перед логарифмом в последнем уравнении дает величину $= 0,119 - 0,120 \text{ V}$, что находится в согласии с теорией Фольмера и опытными данными Бодена и Райдила⁷, а также других авторов⁸.

При детальном рассмотрении кривых $\eta - \lg i$ обращают на себя внимание следующие обстоятельства. В случае наиболее концентрированных растворов (10 и 12,5 N) зависимость между η и $\lg i$ имеет прямолинейный характер, хотя коэффициент наклона кривой $\eta - \lg i$ (0,106; 0,093 V) и несколько меньше чем в разбавленных растворах.

На кривой 1 N HCl имеется область пониженных значений η для малых значений $\lg i$, которая затем при $\lg i \sim -5,9$ переходит в обычную прямую с коэффициентом наклона равным 0,119 V .

Для 3 N кислоты этот переход размыт почти по всей кривой, что приводит к наклону в средней части кривой равному 0,140 V . Для 5 N зависимость $\eta - \lg i$ хотя и выражается прямой, однако наличие некоторого добавочного снижения перенапряжения при малых плотностях тока так же, как и у 3 N еще заметно. Оно выражается в несколько повышенном коэффициенте наклона прямой ($b = 0,124$) по сравнению с более высокими, а также более низкими концентрациями.

Эти аномалии в форме кривых могут быть объяснены на основании представлений, вытекающих из опытов измерения перенапряжения

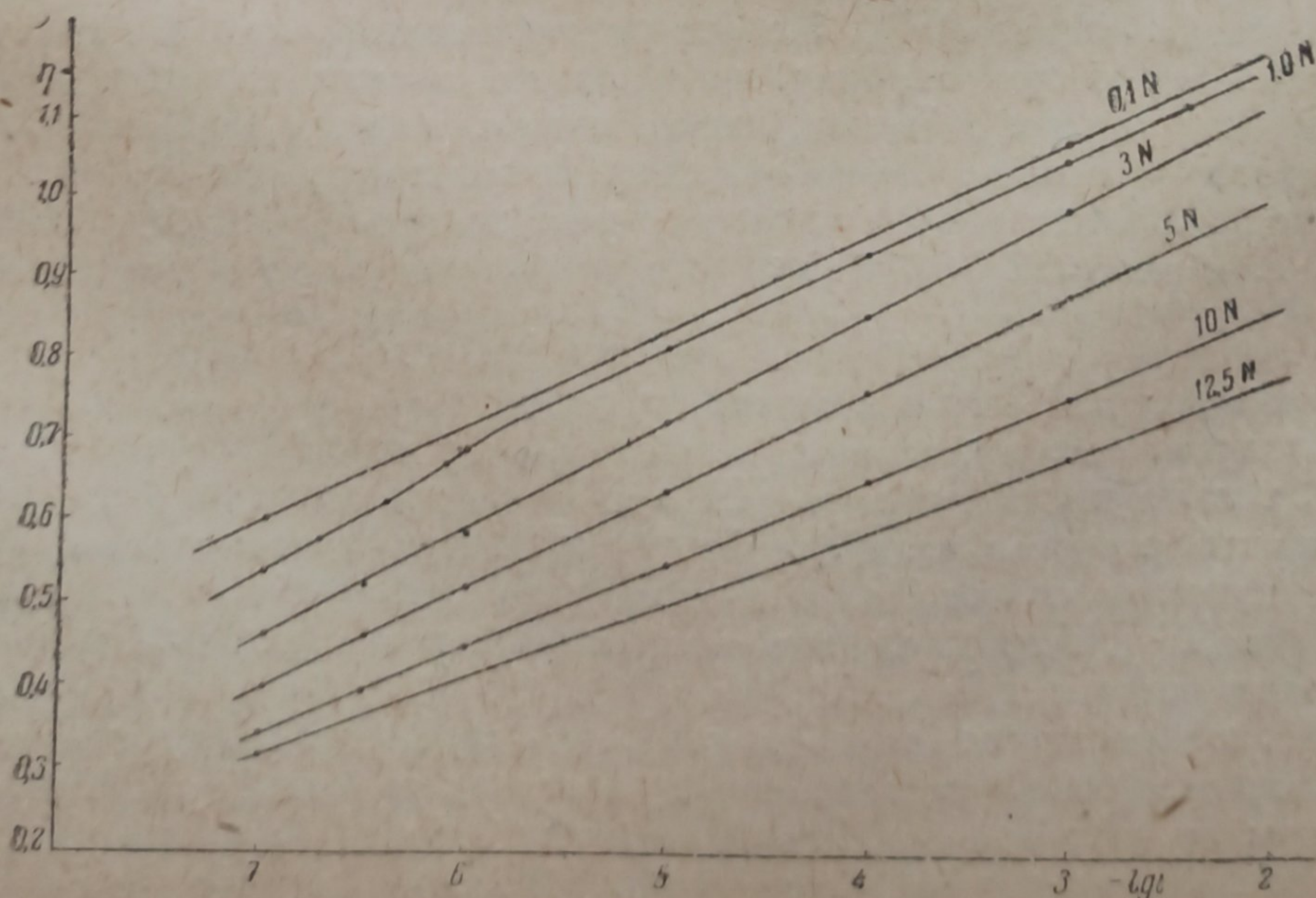


Рис. 1. Кривая перенапряжения на ртутном катоде в соляной кислоте

в растворах поверхностно активных электролитов⁵, согласно которым снижение перенапряжения при малых плотностях тока связано с адсорбцией аниона. Для того чтобы применить эти соображения к рассматриваемому случаю, нужно рассчитать поверхностную концентрацию хлора $[Cl]_s$ для исследованных растворов при разных потенциалах. Такой расчет можно сделать с помощью электрокапиллярных кривых и изложенного на страницах этого журнала термодинамического расчета⁷. Электрокапиллярные кривые и результаты этого расчета адсорбции $\Gamma_{Cl'}$ и $\Gamma_{H'}$, приведенные в табл. 2, 3 и 4 второго сообщения указанной выше работы⁶, уже дают возможность понять как изменяется величина $\Gamma_{Cl'}$ и $\Gamma_{H'}$ от концентрации кислоты, а также от величины потенциала электрода. В табл. 1 приведены значения $\Gamma_{Cl'}$, вычисленные на тех же электрокапиллярных кривых для различных концентраций и при соответствующих η и $\lg i$. Ход изменения адсорбции с концентрацией определяется здесь, с одной стороны, непосредственным влиянием увеличения концентрации, а с другой стороны, тем обстоятельством, что при более повышенных концентрациях точка на электрокапиллярной кривой, выражающая состояние поверхности ртути при данной плотности тока, переходит с катодной ветви на анодную, что происходит вследствие снижения перенапряжения.

Таблица 1

C . . .	1 N		3 N		5 N		10 N	
	$-\lg i$	η	$\Gamma_{Cl'} \cdot 10^{10}$	η	$\Gamma_{Cl'} \cdot 10^{10}$	η	$\Gamma_{Cl'} \cdot 10^{10}$	η
3	1060	—0,7	1000	—0,89	890	—1,1	760	—0,3
4	940	—0,5	863	—0,82	770	—0,8	660	+0,1
5	820	—0,46	730	—0,73	645	—0,35	555	+0,7
6	690	—0,41	590	—0,4	520	+0,18	450	+1,1
6,5	620	—0,28	522	—0,19	460	+0,65	395	+1,4
7	535	—0,15	460	—0,08	397	+1,2	340	+1,6

η — перенапряжение в mV; $\Gamma_{Cl'}$ — адсорбция ионов Cl' в г-мол/см²

Полученные значения $\Gamma_{Cl'}$ выражают, однако, адсорбцию, между тем как для того, чтобы учесть действие иона хлора, надо знать его поверхностную концентрацию $[Cl]_s$. Не располагая теорией, которая бы точно определяла, на какую глубину простирается изменение концентрации у поверхности в этих системах, мы не можем, конечно, сделать вполне точно такого пересчета. Если ориентировочно предположить, что весь адсорбционный эффект локализован в слое толщиной в одну молекулу воды, т. е. в слое $=3,1 \cdot 10^{-8}$ см, то:

$$[Cl]_s = \Gamma_{Cl'} + 3,1 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-3} C, \quad (4)$$

где C — концентрация HCl в молях на литр.

Для случая отрицательных значений $\Gamma_{Cl'}$ такой пересчет дает, конечно, только нижний предел $[Cl]_s$. Это видно также из того обстоятельства, что расчет в ряде случаев приводит к отрицательным значениям, не имеющим непосредственного физического смысла. Несомненно однако, что $[Cl]_s$ в этих случаях весьма мала и мы условно принимаем ее значение равным нулю.

В табл. 2 приведены значения $[Cl]_s$ для потенциалов, соответствующих плотностям тока, отрицательные логарифмы которых равны соответственно: 3; 4; 5; 6; 6,5 и 7 при всех изученных концентрациях.

Полученная таким образом табл. 2 дает весьма интересный результат.

Таблица 2

C	1 N	3 N	5 N	10 N	12,5 N
$\lg i$					
3	—	0,04	0,45	2,8	(3,9)
4	—	0,11	0,95	3,2	(4,2)
5	—	0,20	1,2	3,8	(4,6)
6	—	0,53	1,73	4,2	(5,0)
6,5	0,03	0,74	2,2	4,5	(5,3)
7	0,16	0,85	2,75	4,7	(5,5)

Все значения $[Cl']_s$ для 12,5 N HCl найдены при помощи экстраполяции.

При концентрациях 10 и 12,5 при всех значениях плотности тока мы имеем значительную концентрацию ионов Cl' в поверхностном слое; при 5N HCl величина ее меняется в довольно широких пределах (1:6,1), при более высоких концентрациях уже сравнительно мало (в 1,66 раз у 10N и в 1,4 раза у 12,5N). Для $C=3$ при больших плотностях тока $[Cl']_s$ очень мала, резко возрастает (в 21 раз) при уменьшении плотности тока. Соответственно этому у 3 и 5N HCl рост $[Cl']_s$ при уменьшении плотности тока приводит к повышенному наклону $\eta - \lg i$ кривой. У 1N HCl оценка таким способом $[Cl']_s$ дает отрицательную величину, однако при плотности тока ниже 10^{-6} A/cm^2 она переходит в положительную. Резкое возрастание $[Cl']_s$ при $\lg i = 10^{-6}$ приводит к появлению перегиба на кривой $\eta - \lg i$. Перегиб этот у 3N достаточно размыт и находится в области значительно более высоких плотностей тока.

Бромистоводородная кислота

На рис. 2 даны кривые зависимости перенапряжения от плотности тока в 0,2; 1; 2; 3,16; 5,16; 7,3 и 8,5 N HBr при 20° C. Кислота для этих измерений предварительно очищалась 3-кратной перегонкой в токе водорода в аппарате с высоким дефлегматором. При рассмотрении кривых рис. 2 и сопоставлении их с кривыми HCl рис. 1 можно видеть, что все аномалии, наблюдаемые у HCl, здесь повторяются¹⁾. Основные эффекты, связанные с адсорбцией аниона, в виду большей адсорбционной способности Br' , здесь выступают более рельефно. Большая способность Br' к реакции со ртутью, связанная с большой прочностью образующихся комплексов, как уже было выше указано, приводит к добавочному изменению формы кривых, наблюдаемому в крепких растворах (8,5; 7,3 и 5,18 N) при малых значениях $\lg i$.

В разбавленных растворах при низких значениях плотности тока, наоборот, происходит резкое снижение перенапряжения (для 0,2N при $\lg i = -6,3$ и для 1N при $\lg i = -5$); выше которых кривая переходит в обычное прямолинейное течение с коэффициентом наклона 0,119—0,120 V. У 2,0 и 3,16 N HBr этот переход достаточно размыт и начинается при $\lg i = -3,5$ для первой концентрации и выше $\lg i = -3$ для второй. Даже у 5,16N еще хорошо заметен (при $\lg i = -3,5$) подъем кривой, который, как и у более низких концентраций, связан с выталкиванием адсорбированного аниона отрицательно заряженной поверхностью электрода. Этот последний эффект приводит к аномально высокому наклону кривых $\eta - \lg i$ при средних концентрациях кислоты и средних значениях $\lg i$.

Для объяснения этих аномалий в форме кривых в нижеприведенной табл. 3 даны значения $\Gamma_{Br'}$, вычисленные по электрокапиллярным кри-

¹⁾ Аналогичные результаты для HBr были получены также в диссертационной работе А. Н. Колычева на ртутном капельном катоде.

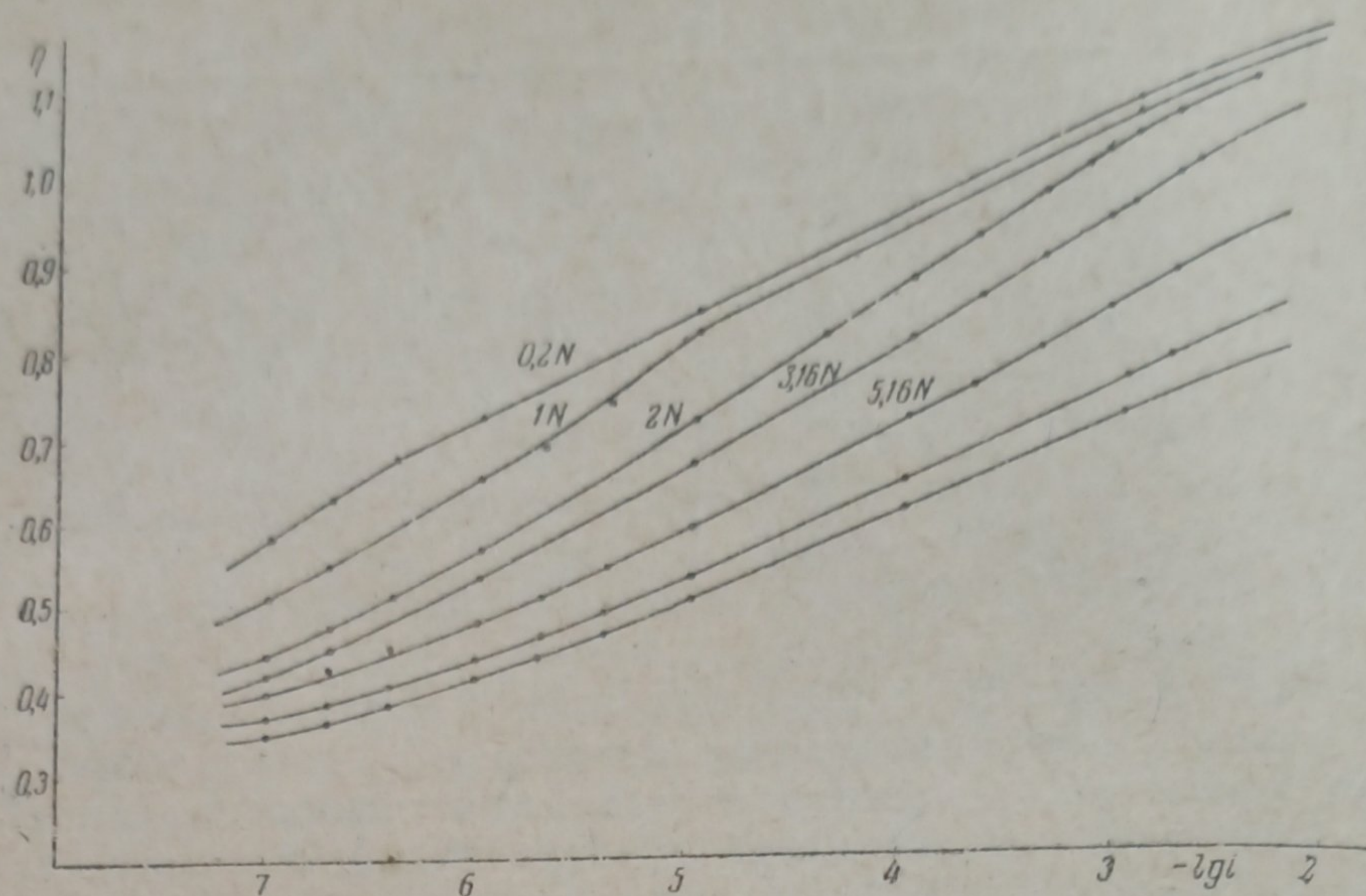


Рис. 2. Кривые перенапряжения в бромистоводородной кислоте

вым⁶ для различных концентраций HBr при соответствующих логарифмах плотности тока и перенапряжения.

Таблица 3

C . .	0,2 N		1 N		2 N		3,16 N		5,16 N		7,3 N		8,5 N	
-lg i	η	Γ _{Br'}	η	Γ _{Br'}	η	Γ _{Br'}	η	Γ _{Br'}	η	Γ _{Br'}	η	Γ _{Br'}	η	Γ _{Br'} · 10 ⁻¹⁰
3	1070	-0,55	1055	-0,68	1030	-1,0	950	-0,85	843	-0,95	750	-0,25	715	+1,0
4	952	-0,4	935	-0,6	875	-0,7	835	-0,6	708	-0,02	645	+1,0	610	+1,2
5	840	-0,35	815	-0,48	715	-0,42	667	-0,20	593	+0,6	535	+1,4	505	+1,55
6	723	-0,3	645	-0,25	570	-0,09	535	+0,24	480	+1,3	438	+1,85	415	+2,06

η — перенапряжение в mV; Γ_{Br'} — адсорбция ионов Br' в г-мол/см²

Подобно тому, как это было сделано для HCl, из величины Γ_{Br'} можно вычислить по уравнению (3) поверхностную концентрацию бром-иона в двойном слое [Br']_s. В табл. 4 даны значения [Br']_s для всех концентраций HBr и для ряда значений плотности тока.

Эта таблица хорошо объясняет указанные выше аномалии в ходе кривых η — lg i. Изменение [Br']_s с плотностью тока у крепких растворов мало и начинает быть значительным с C = 5,16 N; с этой концентрации начинается и аномальный ход кривой. У 3,16 N кислоты это изменение более резко, особенно между lg i = -3 и -4, в этом интервале плотности тока и более резкий подъем кривой. У 2,0 N кислоты заметная положительная величина [Br']_s начинается при lg i ниже -4, а у 1 N — ниже -6, соответственно этому, как видно из кривых на рис. 2, ниже этих значений плотности тока происходит и перегиб кривых η — lg i.

Представляет интерес сравнить между собой кривые перенапряжения для различных кислот в тех концентрациях, в которых адсорбционным эффектом можно пренебречь. Это сравнение тем более интересно еще потому, что в предыдущем сообщении⁵ мы показали, как сильно отличаются друг от друга, а также и от наших данных, результаты измерения перенапряжения на ртути, опубликованные другими авторами.

Из рис. 4 указанного сообщения⁵ можно видеть, что кривые перенапряжения для 0,1 N HCl и 1,0 N H₂SO₄ почти совпадают между собой. Весьма близко к этим последним располагается кривая $\eta - \lg i$ также и для 0,2 N бромистоводородной кислоты.

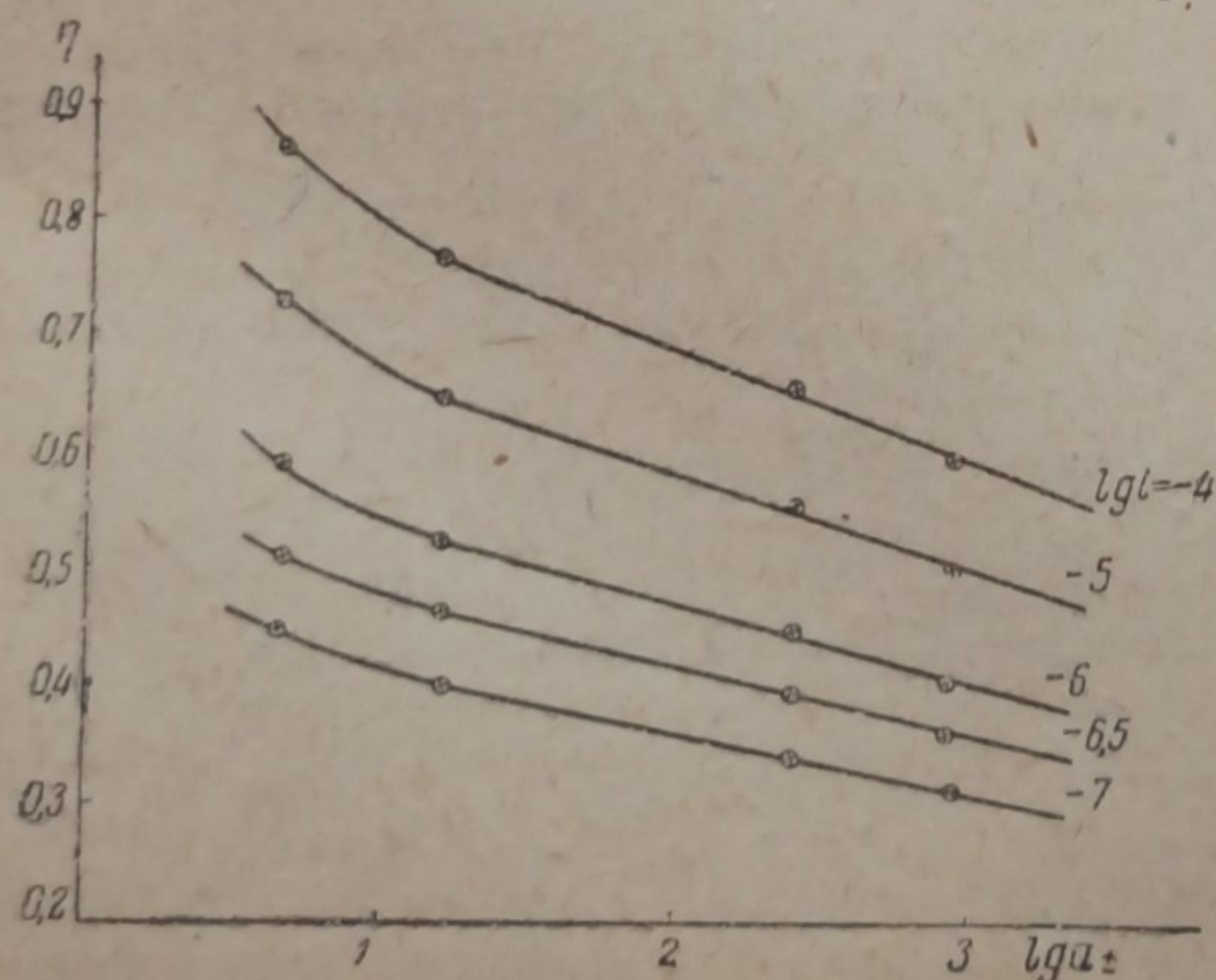
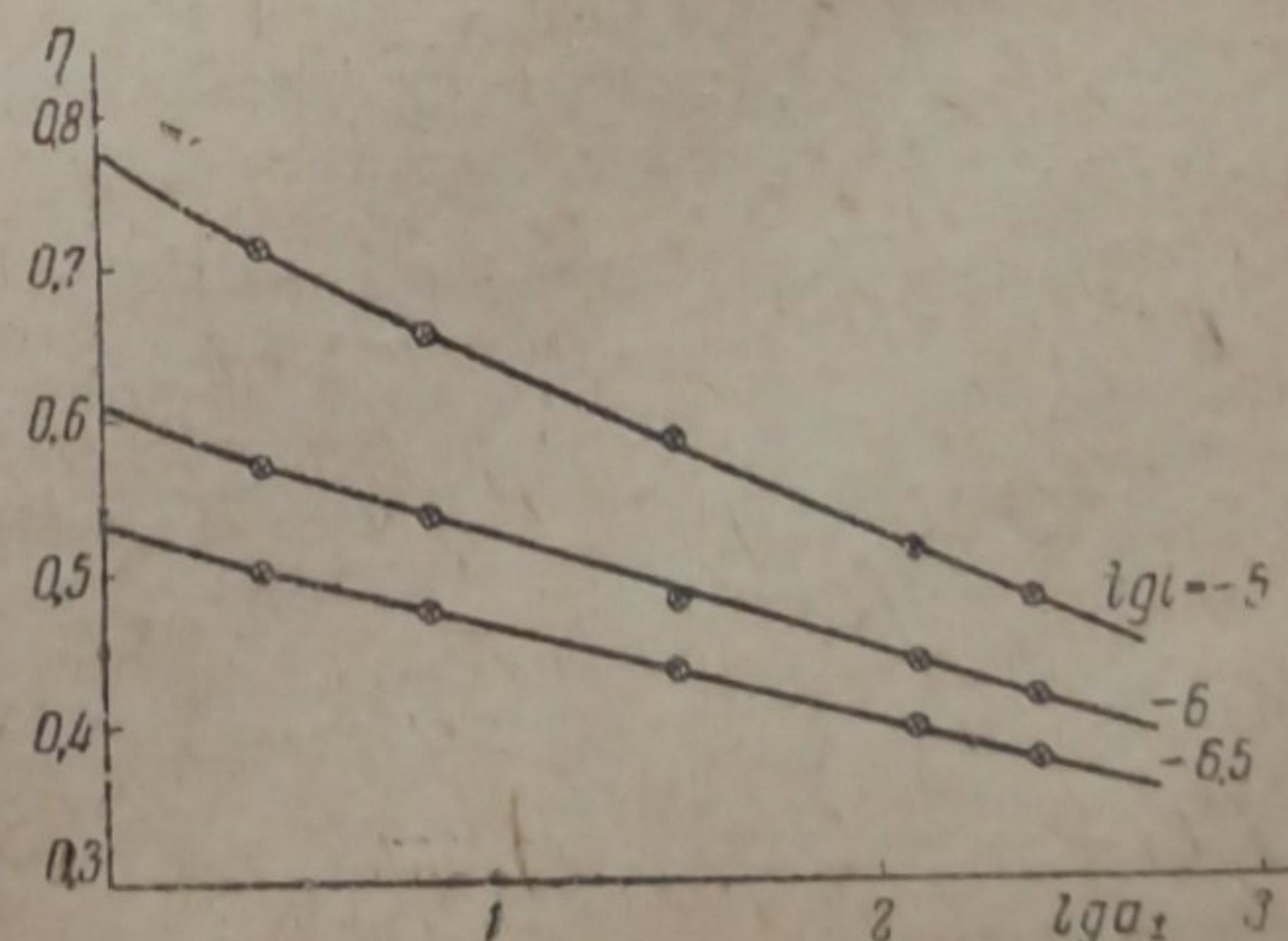
Таким образом, три различных по природе кислоты в разбавленных растворах, когда адсорбционный эффект аниона мал, обладают в пределах ошибок измерения одинаковым перенапряжением.

Таблица 4

C	1 N	2 N	3,16 N	5,16 N	7,3 N	8,5 N
$-\lg i$						
3	—	—	0,13	0,65	2,51	3,64
4	—	—	0,48	1,58	3,26	3,8
5	—	0,2	0,78	2,2	3,66	4,2
6	0,06	0,53	1,22	2,9	4,11	4,7

Оставляя сейчас в стороне вопрос о количественной величине эффекта, связанного с адсорбцией аниона, нетрудно показать, что появление аниона, в поверхностном слое не является единственным фактором, обуславливающим снижение перенапряжения. Это видно в первую очередь из сопоставления значений перенапряжения для концентраций 10 и 12,5 N у HCl и 5—8,5 N у HBr. В этом случае адсорбция аниона меняется уже очень мало, величина же снижения перенапряжения в зависимости от концентрации подчиняется тому же эмпирическому закону, как и при более низких концентрациях. Соотношения эти иллюстрируются рис. 3 для HCl и рис. 4 для HBr, на которых дана величина перенапряжения для ряда плотностей тока как функция от активности кислоты в растворе¹⁰. Кривые $\eta - \lg a_{\pm}$, где $a_{\pm}$ — средняя активность ионов кислоты, при малых плотностях тока в общем имеют прямолинейный характер. Для больших плотностей тока, а также для малых концентраций кислоты отклонения, согласно вышесказанному, несомненно связаны с внедрением аниона в поверхностный слой.

При малых плотностях тока этот эффект меньше всего сказывается на кривых, так как они целиком относятся к состояниям поверхности, при которых анионы уже присутствуют в значительной концентрации. В виду этого можно принять, что по крайней мере для низких плотностей тока, изменение η с активностью или концентрацией кислоты уже не зависит от действия аниона, а определяется другими факторами.

Рис. 3. Кривые $\eta - \lg a_{\pm}$ для HClРис. 4. Кривые $\eta - \lg a_{\pm}$ для HBr

Как было показано в работах Фрумкина³ и Левиной и Заринского², из теории замедленного разряда ионов следует, что в разбавленных растворах скорость разряда ионов водорода при данном перенапряжении не зависит от концентрации. Перенесение этих рассуждений на более крепкие растворы встречается, однако, большие трудности и может быть сделано лишь в относительной форме. Дело в том, что для сравнения поведения ионов при разных концентрациях нужно вести это сравнение при равных потенциалах поверхности, что является, строго говоря, невыполнимым в крепких растворах, где ничего неизвестно об индивидуальных коэффициентах активности ионов.

Оговаривая заранее эти трудности, попробуем все же сделать соответствующие расчеты.

Для этого выведем полное уравнение зависимости перенапряжения от концентрации кислоты, в котором бы учитывалось влияние изменения свойств объемной фазы, а также — изменение строения двойного слоя, происходящее вследствие адсорбции анионов.

Обозначим через f_{H^+} и f_{Cl^-} коэффициенты активности ионов H^+ и Cl^- , через $f_{a\pm}$ — средний коэффициент активности ионов кислоты (относя их к концентрациям в молях на литр), тогда

$$2 \ln f_{a\pm} = \ln f_{H^+} + \ln f_{Cl^-}.$$

Положим

$$\ln f_{H^+} = 2\beta' \ln f_{a\pm}$$

$$\ln f_{Cl^-} = 2\beta'' \ln f_{a\pm}$$

$$\beta' + \beta'' = 1$$

Тогда потенциал обратимого водородного электрода φ_H будет равен

$$\varphi_H = \frac{2RT}{F} \beta' \ln f_{a\pm} + \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \text{const.} \quad (6)$$

По теории замедленного разряда

$$i = \text{const} [H^+]_s e^{-\frac{\alpha\psi F}{RT}}, \quad (7)$$

где $[H^+]_s$ — концентрация ионов водорода в двойном слое, а ψ — потенциал гельмгольцевской части двойного слоя.

Поверхностная концентрация ионов водорода при наличии специфической адсорбции определяется, согласно теории Штерна, уравнением:

$$[H^+]_s = [H^+] e^{\frac{-\psi_1 F}{RT}},$$

где ψ_1 — потенциал на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности металла. Принимая $\psi = \varphi - \psi_1$ и подставляя эти значения в уравнение (7), получим

$$i = \text{const} [H^+] e^{\frac{-\alpha(\varphi - \psi_1)F}{RT}} e^{\frac{-\psi_1 F}{RT}}. \quad (8)$$

Изменение коэффициента активности иона можно рассматривать как изменение его свободной энергии сольватации

$$\Delta A = -\Delta RT \ln f_{H^+}$$

и подобно тому, как это делается в теории Поляни и Хориути¹¹ для учета действия природы растворителя, ввести в уравнение (8) множитель

$$e^{\frac{-\Delta A}{RT}} = e^{a' \ln f_{H^+}} = e^{2a'\beta' \ln f_{a\pm}},$$

где a' — некоторая новая константа, величина которой должна быть между 0 и 1.

Мы получим, таким образом,

$$i = \text{const} [H^+] e^{\frac{-\alpha(\varphi - \psi_1)F}{RT}} \cdot e^{\frac{-\psi_1 F}{RT}} \cdot e^{2a'\beta' \ln f_{a\pm}} \quad (8a)$$

■ после логарифмирования:

$$\varphi - \psi_1 \left(1 - \frac{1}{a}\right) = \frac{RT}{aF} \ln [H^+] - \frac{RT}{aF} \ln i + \frac{2RT}{aF} a' \beta' \ln f_{a\pm} + \text{const.} \quad (9)$$

Из уравнений (9) и (6) для перенапряжения получим:

$$\eta + \psi_1 \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) = \frac{RT}{\alpha F} \ln i + \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \left(1 - \frac{\alpha'}{\alpha}\right) \frac{2RT}{F} \beta' \ln f_{a\pm} + \text{const} \quad (10)$$

при $i = \text{const}$ и, принимая $\alpha = 1/2$:

$$\eta - \psi_1 = -\frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{2RT}{F} \beta' (1 - 2\alpha') \ln f_{a\pm} + \text{const.} \quad (10a)$$

В этом уравнении (10) свое отражение получили как влияние ψ_1 -потенциала, так и изменение коэффициента активности кислоты.

Для первоначальных расчетов оставим неиспользованным член, содержащий $\ln f_{a\pm}$, приняв в нем константу $\alpha' = 1/2$, тогда второй член первой части уравнения (10a) будет равен нулю и тогда

$$\eta - \psi_1 = -\frac{RT}{F} \ln [H^+] + \text{const.} \quad (11)$$

ψ_1 -потенциал для данного раствора кислоты можно найти из электрокапиллярных измерений

$$\psi_1 = (\varphi_{\text{макс}})_0 + 0,220 \quad (12)$$

$(\varphi_{\text{макс}})_0$ — значение максимума электрокапиллярной кривой, измеренное по отношению к 1 N водородному электроду и 0,220 — значение несмещенного электрокапиллярного максимума неактивного электролита по отношению к 1 N водородному электроду.

Пользуясь $(\varphi_{\text{макс}})_r$, измеренным по водородному электроду в том же растворе кислоты, имеем:

$$(\varphi_{\text{макс}})_0 = (\varphi_{\text{макс}})_r + \varphi_H$$

и

$$\psi_1 = (\varphi_{\text{макс}})_r + \varphi_H + 0,220 = (\varphi_{\text{макс}})_r + 0,220 + \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{RT}{F} \ln f_H. \quad (13)$$

Подставляя значение ψ_1 -потенциала из уравнения (13) в уравнение (11), получаем:

$$\eta = 0,220 + (\varphi_{\text{макс}})_r + \frac{RT}{F} \ln f_H + \text{const.} \quad (14)$$

При пользовании этим уравнением (14) проще рассматривать снижение перенапряжения $\Delta\eta$ по отношению к раствору какой-либо одной концентрации, у которого можно считать что электрокапиллярный максимум не смещен по сравнению с неактивным электролитом, например, по отношению к 1N H_2SO_4 . В нашем случае $\Delta\eta$ можно найти по отношению к кривой 1N раствора HCl, продолженной по прямой от больших плотностей тока, при которых благодаря большому отрицательному заряду поверхности анион не адсорбируются.

Тогда в 1 N растворе кислоты можно принять $(\varphi_{\text{макс}})_r = -0,220$, и уравнение (14) переходит в

$$\eta_0 = \frac{RT}{F} \ln f_H^0 + \text{const.}$$

Заменяя коэффициенты активности ионов средними коэффициентами активности согласно уравнению (5) и принимая $\beta' = 1$, получим:

$$\Delta\eta = \eta_0 - \eta = -0,220 - (\varphi_{\text{макс}})_r - \frac{2RT}{F} \ln \frac{f_{a\pm}}{f_{a\pm}^0} \quad (15)$$

В табл. 5 и 6 приводятся опытные и теоретически вычисленные по уравнению (15) значения $\Delta\eta$, а также отношения между ними $\frac{\Delta\eta_{\text{он}}}{\Delta\eta_{\text{выч}}}$ для HCl и HBr.

Из этих таблиц можно видеть, что отношение $\frac{\Delta\eta_{\text{он}}}{\Delta\eta_{\text{выч}}}$ меньше 1 и колеблется в пределах от 0,6 до 0,8. При малых концентрациях с увеличением плотности тока оно уменьшается вследствие отдаления от электрокапиллярного максимума. При высоких же концентрациях зависимость

Таблица 5
HCl

$C \dots\dots\dots$	1 N	3 N	5 N	10 N	12,5 N
$(\varphi_{\text{макс}}) \text{ r}$	-293	-407	-485	-710	-(800)

 $\Delta\eta_{\text{он}}$

$-\lg i$					
4	—	170	280	340	
5	95	175	265	320	
6	110	180	250	295	
6,5	115	180	245	280	
7	125	183	240	268	
$\Delta\eta_{\text{выч}}$	169	207	318	(356)	

Отношение $\Delta\eta_{\text{он}}/\Delta\eta_{\text{выч}}$

$-\lg i$					
4	—	0,82	0,88	0,95	
5	0,562	0,85	0,85	0,90	
6	0,65	0,87	0,79	0,83	
6,5	0,68	0,87	0,77	0,79	
7	0,79	0,88	0,76	0,76	

Таблица 6
HBr

$C \dots\dots\dots$	1 N	2 N	3,16 N	5,16 N	7,3 N	8,5 N
$(\varphi_{\text{макс}}) \text{ r}$	392	472	540	614	(720)	—

 $\Delta\eta_{\text{он}}$

$-\lg i$						
4	—	—	232	295	345	
5	105	155	225	285	315	
6	130	163	220	262	283	
6,5	137	162	205	240	262	
$\Delta\eta_{\text{выч}}$	234	273	297	360	—	

Отношение $\Delta\eta_{\text{он}}/\Delta\eta_{\text{выч}}$

$-\lg i$						
4	—	—	0,78	0,82	—	
5	0,45	0,57	0,76	0,79	—	
6	0,56	0,6	0,74	0,78	—	
6,5	0,58	0,59	0,69	0,67	—	

эта имеет обратный ход, что связано с уменьшением наклона кривых $\eta - \lg i$ в очень концентрированных растворах.

Эти данные подтверждают с качественной стороны ранее найденную, при исследовании перенапряжения в подкисленных растворах поверхностно активных солей⁵, связь между изменением перенапряжения и ψ_1 -потенциалом. Однако определение последнего из величины $\varphi_{\text{набс}}$ для потенциалов, соответствующих точкам, далеко отстоящим от электрокапиллярного максимума, не позволяет сделать строгий количественный расчет влияния этого фактора. Этот расчет является лишь ориентировочным по другим причинам, из которых можно отметить следующие. Уравнения (8), (10) и (14) выведены для разбавленных систем, для которых справедлив еще закон распределения Больцмана, лежащий в основе уравнения для расчета поверхностной концентрации ионов водорода $[H^+]_s$. Затем, коэффициент α' , характеризующий влияние изменения энергии сольватации иона водорода на скорость электрохимической реакции, при выводе уравнения (11) произвольно принят $= 1/2$.

К настоящему моменту мы не имеем еще метода для точного количественного расчета влияния на перенапряжение этого последнего фактора (т. е. коэффициента активности кислоты), так как не располагаем еще опытным материалом, в котором его влияние было полностью отделено от эффекта аниона в двойном слое.

Все же попробуем произвести такой ориентировочный расчет и воспользоваться уравнением (10), выведенным для концентрированных растворов кислот, приняв в нем $\psi_1 = \text{const}$. Это можно сделать для тех областей концентраций кислоты и плотности тока, где адсорбция мало меняется с концентрацией.

Это имеет место в области малых значений плотности тока и высоких концентраций кислоты, что видно из прямолинейной зависимости между η и $\lg \alpha_{\pm}$ на кривых рис. 3 и 4.

Из уравнения (10) при $i = \text{const}$ и $\psi_1 = \text{const}$ получаем:

$$\eta + \frac{RT}{F} \ln [H^+] = \text{const} + \frac{2RT}{F} \beta' (1 - 2\alpha') \ln f_{a\pm} \quad (16)$$

На рис. 5 даны кривые зависимости $\eta + \frac{RT}{F} \ln [H^+]$ от $\frac{2RT}{F} \ln f_{a\pm}$ при $-\lg i = 4; 5; 6; 6,5$ и 7 для соляной и на рис. 6 при $-\lg i = 5,6$ и $6,5$ — для бромистоводородной кислоты.

Для величины $\beta' (1 - 2\alpha')$ из этих кривых мы находим довольно высокое значение и притом сильно меняющееся с изменением плотности тока.

Для HCl					
$-\lg i$	7	6,5	6	5	4
$\beta' (1 - 2\alpha')$	-0,50	-0,52	-0,60	-0,80	-0,95
Для HBr					
$-\lg i$	6,5	6	5		
$\beta' (1 - 2\alpha')$	-0,57	-0,68	-0,90		

При $\alpha' = 1/2$ $\beta' (1 - 2\alpha') = 0$. Так как с другой стороны, $0 < \alpha' < 1$, то $|\beta' (1 - 2\alpha')| < |\beta'|$. Поскольку экспериментальная величина $\beta' (1 - 2\alpha')$ для первых трех значений $\lg i$ у HCl равна $-0,50$, $-0,52$ и $-0,60$, то приходится предполагать, что $\beta' \cong 1$, т. е., что вся аномалия активности кислоты в основном связана с ионами водорода. В этом случае мы получаем все же высокое значение для α' . Величина α' :

при $\lg i$	7	6,5	6
для HCl	0,75	0,76	0,80
для HBr	—	0,785	0,84

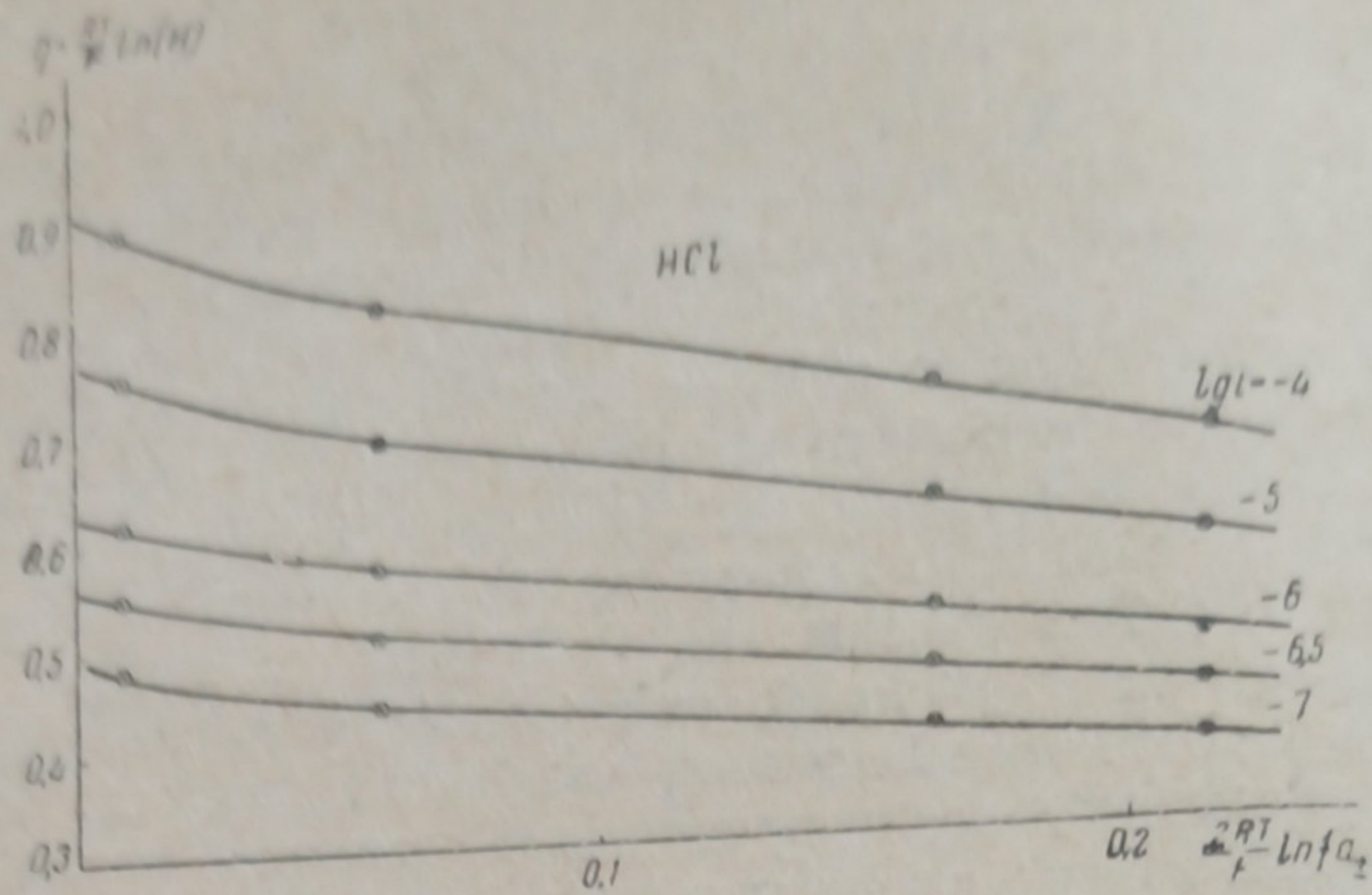


Рис. 5. Кривые $\eta + \frac{RT}{F} \ln [H^+]$ в зависимости от $\frac{2RT}{F} \ln f_{a_{\pm}}$ для HCl

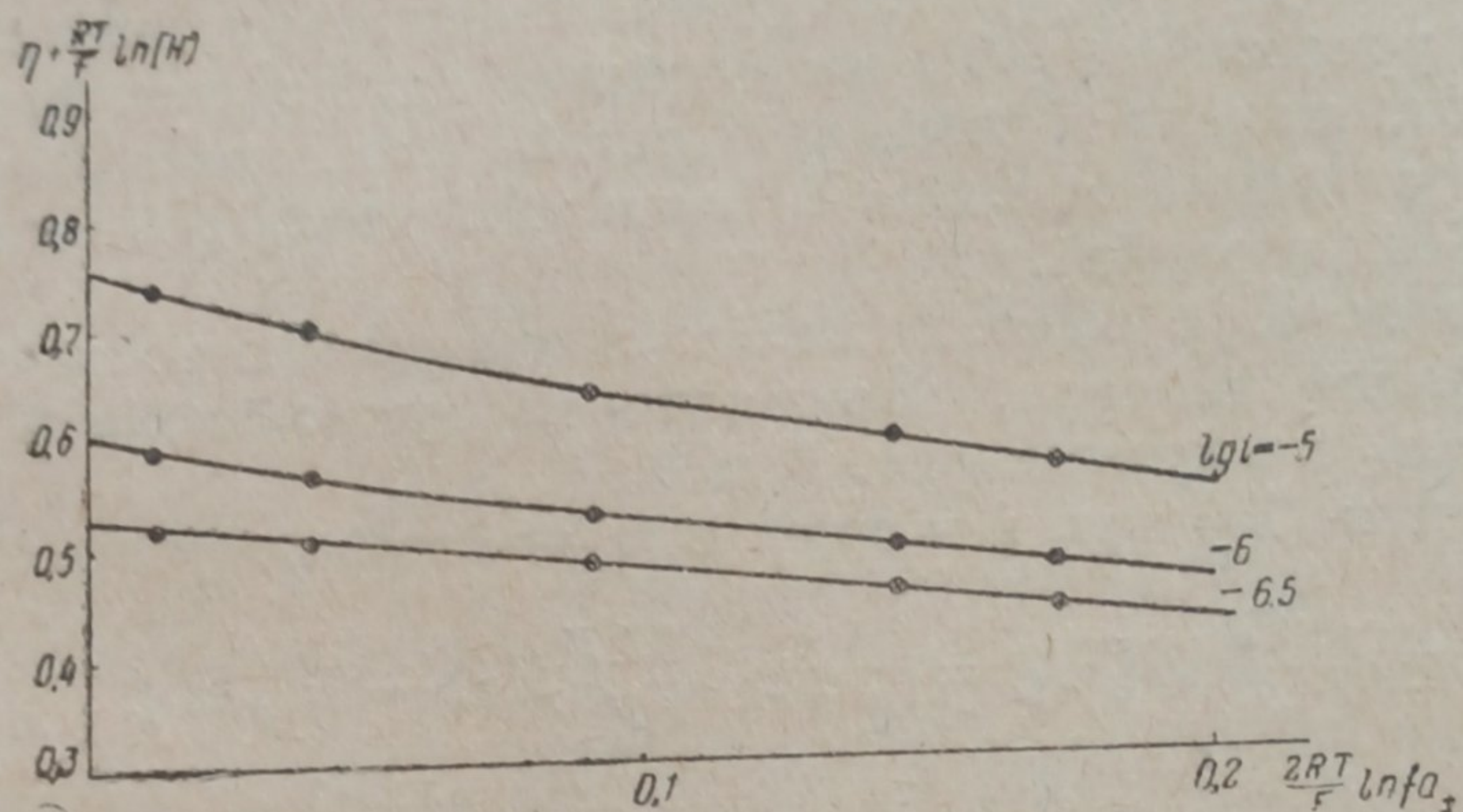


Рис. 6. Кривые $\eta + \frac{RT}{F} \ln [H^+]$ в зависимости от $\frac{2RT}{F} \ln f_{a_{\pm}}$ для HBr

Рост a' с увеличением $\lg i$ связан с влиянием поляризации на эффект аниона в двойном слое. На наклон кривых рис. 5 и 6 при высоких плотностях тока, помимо рассматриваемого влияния изменения коэффициента активности кислоты, накладывается еще влияние изменения величины $[Cl]_s$ или $[Br]_s$, которая тем сильнее изменяется с концентрацией кислоты, чем выше плотность тока. При $\lg i = -3$ для $\beta' (1 - 2a')$, а также для a' вычисляемая величина больше 1, что противоречило бы теории.

Представляет интерес еще сравнение скорости разряда ионов водорода в растворах различной концентрации со скоростью какой-нибудь другой реакции, в которой они участвуют, например, инверсии сахара. И в этом случае сравнение затрудняется необходимостью производить его при равных потенциалах.

Если принять $\beta' = 1$, то равными потенциалами будут потенциалы, соответствующие условию:

$$\eta - \frac{2RT}{F} \ln f_{a_{\pm}} - \frac{RT}{F} \ln [H^+] = \text{const.}$$

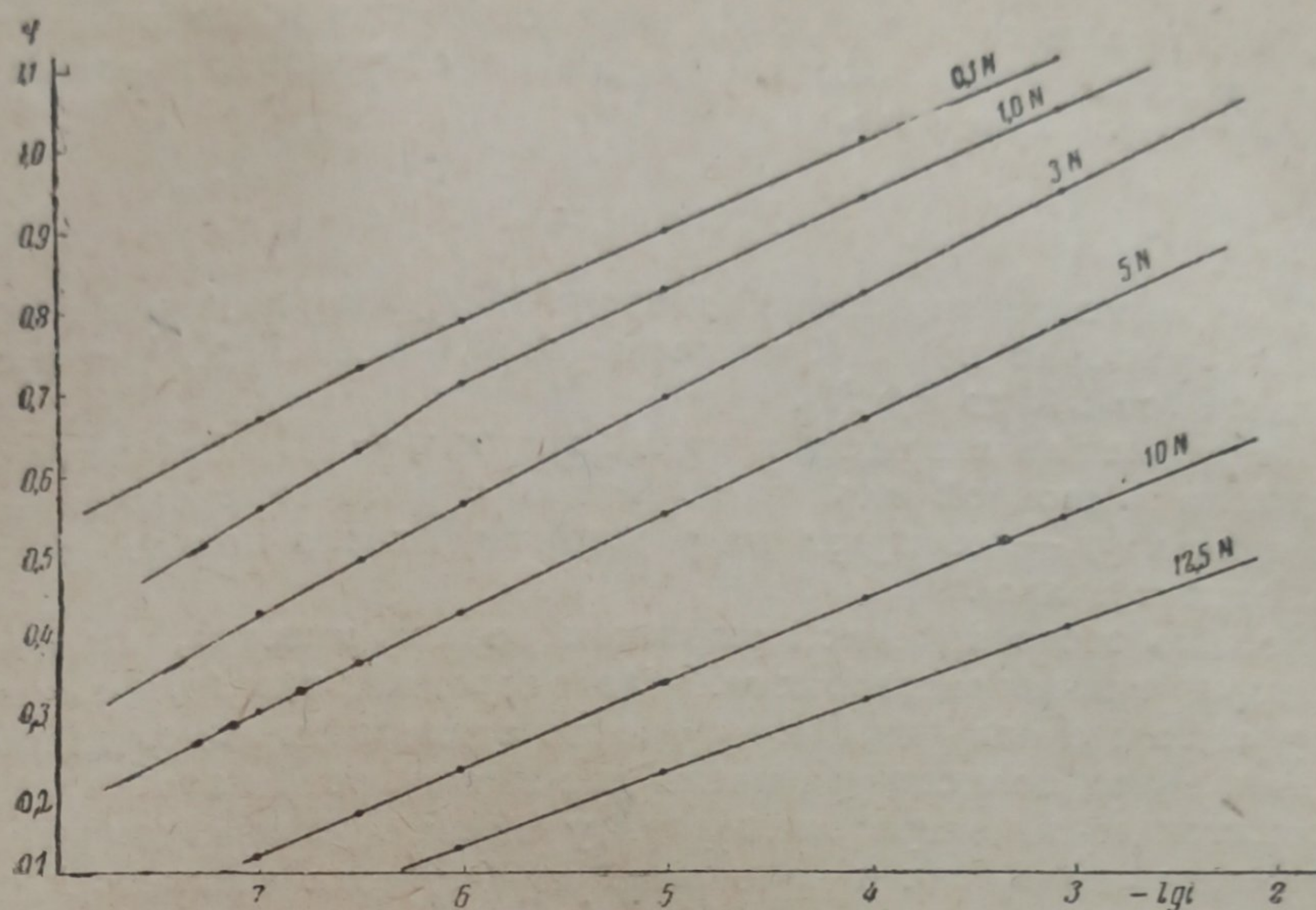


Рис. 7. Кривые $\varphi - \lg i$ для HCl

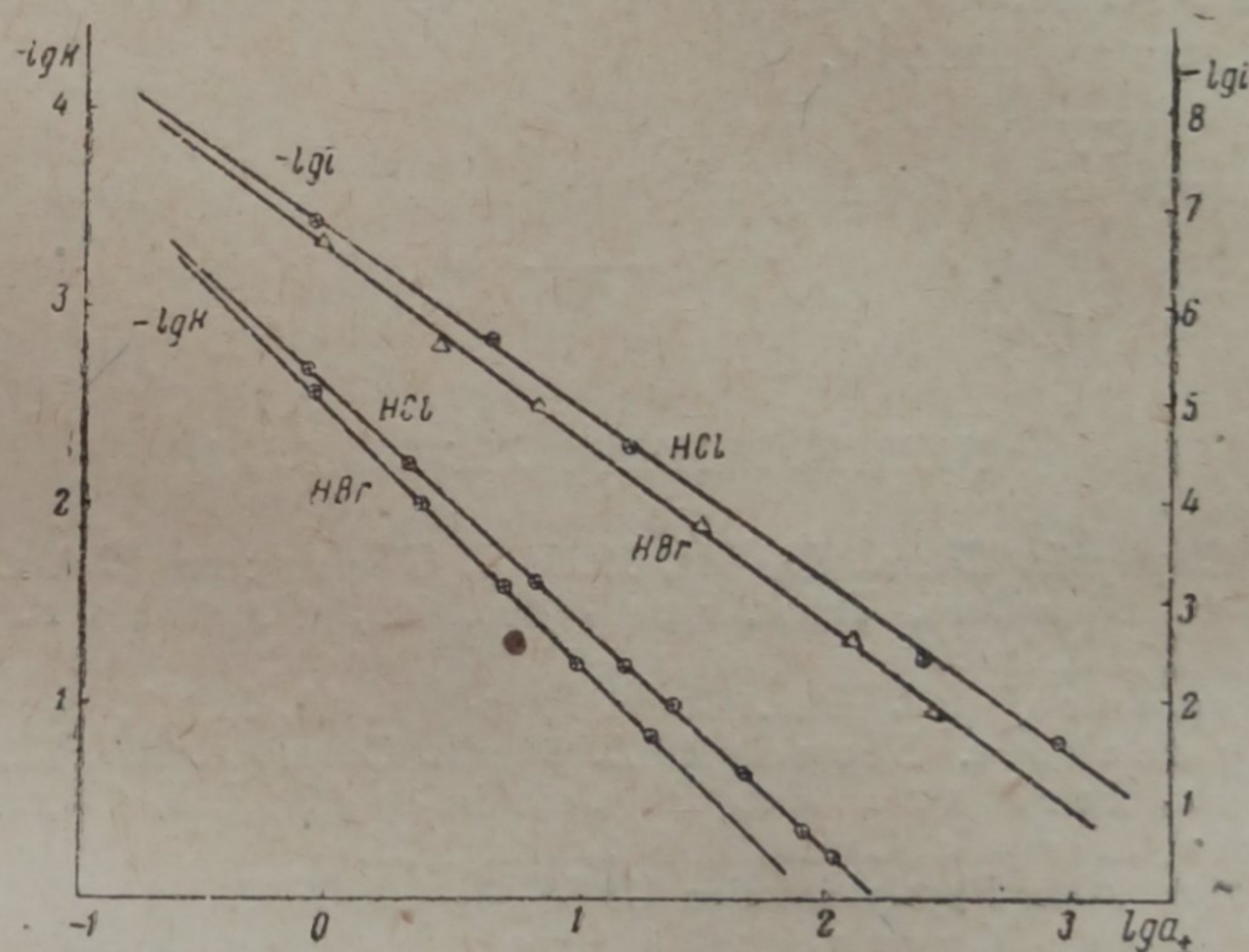


Рис. 8. Кривые $\lg i$, а также $\lg K$ как функция от $\lg a_{\pm}$

Эти значения $\varphi = \eta - \frac{2RT}{F} \ln f_{a_{\pm}} - \frac{RT}{F} \ln [H^+]$ вычислены для различных значений $\lg i$ и для различных концентраций HCl и HBr. Как видно из рис. 7, для HCl зависимость между φ и $\lg i$ с достаточным приближением выражается прямой. Такой же примерно вид кривых $\varphi - \lg i$ и у HBr. Из этих кривых взяты значения $\lg i$ для различных концентраций кислоты при $\varphi = 0,6 \text{ V}$ и нанесены на рис. 8 как функция $\lg a_{\pm}$ для HCl и также для HBr.

Для сравнения на этом же рис. 8 дана зависимость значения $\lg K$ от $\lg a_{\pm}$ для HCl и HBr, где K — константа инверсии сахара по данным Крибля и Рейнгарта¹², изучавших каталитическое влияние концентрированных растворов этих кислот на указанный процесс.

Из этого рисунка видно, что логарифм скорости катодной разрядки ионов водорода, так же как и логарифм константы скорости инверсии сахара, являются прямолинейной функцией от логарифма активности ионов соляной или бромистоводородной кислоты. Это свидетельствует

о том, что при течении обоих этих процессов при воздействии крепких кислот факторы, отражаемые коэффициентом активности ионов водорода, играют существенную роль.

Выводы

1. Измерено перенапряжение водорода на ртутном катоде в концентрированных растворах соляной кислоты (от 0,1 и до 12,5 *N*) и бромистоводородной (от 0,2 до 8,5 *N*).

2. Наблюдаемые аномалии в ходе кривых $\eta - \lg i$ объяснены внедрением аниона в двойной слой и связанным с этим изменением величины ψ_1 -потенциала (ψ_1 —потенциал на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности металла).

3. Помимо этого причиной снижения перенапряжения, наблюдаемого в концентрированных растворах галоидоводородных кислот, может являться также увеличение величины коэффициента активности ионов водорода.

4. Дан вывод полного уравнения для зависимости перенапряжения от плотности тока и концентрации кислоты, учитывающего как изменение величины ψ_1 -потенциала, так и изменение коэффициента активности кислоты.

5. Применение этого уравнения показано на полученном в этой работе экспериментальном материале.

В заключение считаю приятным долгом выразить глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные указания, способствовавшие выполнению данной работы.

МГУ
Электрохимическая лаборатория

Поступило в редакцию
10 апреля 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. Tafel, Z. physik. Chem., **50**, 641, 1905; J. Glasston, J. Am. Chem. Soc., **125**, 2646, 1924; F. Bowden, Trans. Farad. Soc., **24**, 473, 1928; F. Bowden, Proc. Roy. Soc., **126**, 107, 1929.
P. Herasymenko, Rec. Trav. Chem. Pays-Bas., **44**, 503, 1905.
P. Herasymenko u. Slendyk, Z. physik. Chem., A **149**, 123, 1930.
2. S. Levina u. Sarinsky, Acta Physicochimica URSS, **6**, 491, 1937; **8**, 493, 1937.
3. A. Frumkin, Z. physik. Chem., A **164**, 121, 1933.
4. A. Frumkin, Acta Physicochimica URSS, **7**, 475, 1937.
5. Иофа, Кабанов, Кучинский и Чистяков, Журнал физич. химии, **13**, 105, 1939.
6. Иофа, Устинский и Эйман, Журнал физич. химии, **13**, 934, 1939.
7. Bowden a. Rideal, Proc. Roy. Soc., **120**, 59, 1928.
8. Левина и Зильберфарб, Acta Physicochimica URSS, **4**, 275, 1935; Б. Н. Кабанов, Журнал физич. химии, **8**, 486, 1936; Левина и Заринский, цит.
9. Фрумкин и Иофа, Журнал физич. химии, **13**, 931, 1939.
10. Коэффициенты активности в данной работе отнесены к объемной концентрации кислот и получены методом интерполяции для HCl из данных Randall u. Young, Am. Chem. Soc., **50**, 989, 1928. Для HBr из данных Livingston, J. Am. Chem. Soc., **48**, 45, 1926; Harned, J. Am. Chem. Soc., **51**, 416, 1929; Bates a. Krischman, J. Am. Chem. Soc., **41**, 1991, 1919.
11. Horiuti a. M. Polanyi, Acta Physicochimica URSS, **2**, 505, 1935.
12. Krieble a. Reinhart, J. Am. Chem. Soc., **57**, 19, 1935.