

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФИЦИЕНТ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ВОДОРОДА НА РТУТНОМ КАТОДЕ

З. А. Иофа и К. П. Микулин

Влияние температуры на перенапряжение неоднократно подвергалось экспериментальному исследованию, однако до сих пор еще не получило однозначного решения.

Райдиль [1] измерял температурный коэффициент перенапряжения $\left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_i$ при больших плотностях тока (от 1,6 до $16 \cdot 10^{-3}$ А/см²) и не обнаружил изменения его величины при изменении плотности тока. Он пытался также вычислить этот коэффициент для ряда металлов, пользуясь развитой им теорией, связывающей перенапряжение с поверхностным натяжением металла, однако не получил какого-либо совпадения с опытными данными.

Герасименко [2] исследовал изменение с температурой потенциала капельного ртутного электрода, измеренного по отношению к каломельному электроду, в том же растворе соляной кислоты*. Его опыты привели к выводу, что $\frac{d\eta}{dT} = -3 \cdot 10^{-3}$ вольт/град, а $\left(\frac{d\eta}{d \lg i}\right)_T = 2,3 \cdot 3/2 \frac{RT}{F}$. Первый коэффициент совпадает с данными других авторов и для других металлов [3,4]. Что же касается наклона кривых $\left(\frac{d\eta}{d \lg i}\right)_T$, то выводы Гейровского и Герасименко, а также Новака [5] не согласуются с опытными данными Боудена, который наиболее обстоятельно исследовал температурный коэффициент перенапряжения на ртути и других металлах [6]. Им было показано, в противоположность вышеупомянутым авторам, что коэффициент наклона кривых в интервале температур от 0 до 72° очень близок к $2,3 \frac{2RT}{F}$. Однако ввиду того, что измерение потенциала катода в работе Боудена производилось по насыщенному каломельному электроду, находившемуся при постоянной температуре вне термостата, из данных автора нет возможности точно вычислить величину перенапряжения для разных температур. Это связано с тем, что мы не знаем точного температурного коэффициента каломельного электрода, а также не имеем возможности вычислить падение потенциала на месте градиента концентрации и градиента температуры. Помимо этого, если принять, что потенциал каломельного электрода для $t = 20^\circ$, согласно Боудену, на 0,3V более положительнее, чем водородный в том же растворе (0,2N H₂SO₄), то его данные для перенапряжения оказываются сильно сниженными (при $i = 10^{-4}$ А/см² 0,730 вместо 0,960V) [7]. Поэтому нам представлялось заслуживающим интереса более точное исследование влияния температуры на перенапряжение при выделении водорода на ртутном катоде из разбавленных растворов кислоты.

Метод измерения перенапряжения при разных температурах

Для того чтобы избежать появления не поддающихся точному учету слагаемых потенциала, а также исходя из самого понятия перенапряжения как разности между потенциалом выделения водорода при данной плотности тока и обратимым водородным потенциалом для того же раствора при той же температуре и том же парциальном давлении газообразного водорода, мы считали наиболее целесообразным производить измерение перенапряжения по

* Температурный коэффициент этого каломельного электрода отдельно сравнивался с температурным коэффициентом 1N каломельного электрода в KCl.

водородному электроду, находящемуся в том же растворе и при той же температуре, что и исследуемый катод. Оно проводилось, по описанному ранее методу, на большом ртутном катоде [7].

Колебание температуры в термостате, в котором находилась электролитическая ячейка, не превышало $\pm 0,3^\circ$. Предварительная катодная поляризация производилась при комнатной температуре.

Водородный электрод, по которому сравнивался потенциал исследуемого катода, содержал тот же самый раствор и находился в том же термостате. Это исключало возможность возникновения в измеряемой системе градиентов концентрации и температуры, могущих давать новое слагаемое к измеряемому потенциалу. Последний для всех растворов и при всех температурах представлял собою, непосредственно, перенапряжение. Сначала снималась η ; $\lg i$ кривая при 20° , затем при более высокой или более низкой температуре; после чего для проверки полученных данных в тот же день вновь снималась на том же электроде та же кривая при 20° . Первая и последняя кривые обычно хорошо совпадали. Отклонения в величине измеряемого перенапряжения в отдельных опытах не превышали 3–5 мВ.

Результаты опытов и обсуждение

Рассмотрим сначала те закономерности, которые мы можем получить, исходя из теории и уравнения Фрумкина [8]

$$\eta = \zeta + \frac{2RT}{F} \ln i - \frac{RT}{F} \ln [H^+] + A, \quad (1)$$

где A — константа, зависящая от температуры. Коэффициент Фольмера α для всех температур принят равным 0,5.

Для температурного коэффициента перенапряжения при $i = \text{const}$ и $[H^+] = \text{const}$ получим:

$$\left(\frac{d\eta}{dT}\right)_i = \left(\frac{d\zeta}{dT}\right)_i + \frac{2R}{F} \ln i - \frac{R}{F} \ln [H^+] + \left(\frac{dA}{dT}\right)_i. \quad (2)$$

Первый член второй части равенства зависит от i . Благодаря увеличению с температурой диффузной части двойного слоя у катода возрастает и отрицательное значение ζ -потенциала. Поэтому второй член правой части уравнения (2) должен иметь отрицательный знак $\left(\frac{d\zeta}{dT}\right)_i < 0$ и $\left(\frac{d\eta}{dT}\right)_i$ в чистых разбавленных растворах кислот должен быть больше, чем в растворах с добавлением избытка соли, когда $\zeta = 0$.

Коэффициент наклона кривых перенапряжения

$$\left(\frac{d\eta}{d \ln i}\right)_T = \frac{2R}{F} T + \left(\frac{d\zeta}{d \ln i}\right)_T. \quad (3a)$$

В разбавленных растворах $\left(\frac{d\zeta}{d \ln i}\right)_T < 0$ и, следовательно,

$$\left(\frac{d\eta}{d \ln i}\right)_T < \frac{2R}{F} T. \quad (3b)$$

На рис. 1 даны η ; $\lg i$ кривые для $0,25 \text{ NH}_4\text{SO}_4$ (раствор 1-й) при $t = 0,3, 20, 40, 60$ и 80° и на рис. 2 — для $0,25 \text{ NH}_4\text{SO}_4 + 1,0 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$ (раствор 2-й) при $t = -2, 0,3, 10, 20, 40, 60$ и 80° .

Исходя из уравнения (3) для первого раствора, мы должны ожидать, что коэффициент $\left(\frac{d\eta}{d \lg i}\right)_T < \frac{2RT}{F} 2,3$.

Для второго раствора, содержащего избыток соли, величиной ζ в уравнении (1) можно пренебречь, и тогда

$$\left(\frac{d\eta}{dT}\right)_i = \frac{2R}{F} \ln i + \frac{R}{F} \ln [H^+] + \left(\frac{dA}{dT}\right)_i, \quad (2a)$$

$$\left(\frac{d\eta}{d \lg i}\right)_T = 2,3 \frac{2R}{F} T. \quad (3c)$$

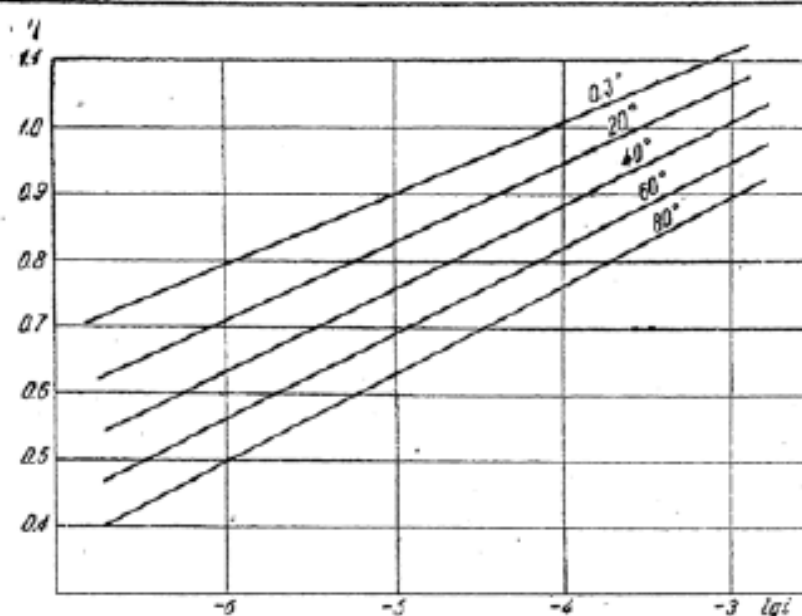
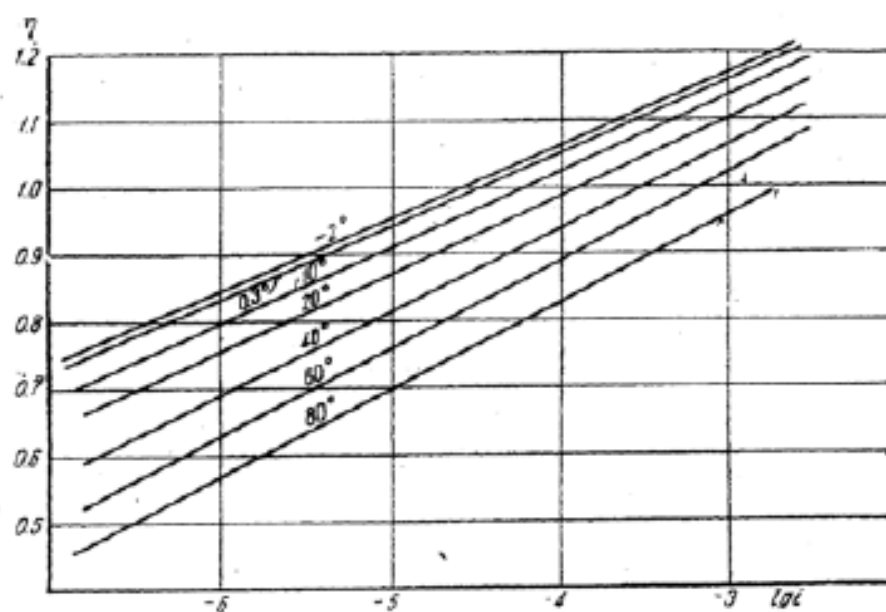
Рис. 1. 0,25 N H₂SO₄

Таблица 1

t, °C	η вычислено по уравнению (3с)	η получено при опыте	
		раствор 1	раствор 2
-2	107	—	108
0,3	108	107	109
10	112	—	112
20	116	116	116
40	124	123	125
60	132	130	131
80	140	135	138

Рис. 2. 0,25 N H₂SO₄ + 1,0 N Na₂SO₄

В табл. 1 приведены значения коэффициента $\left(\frac{d\eta}{d \lg i}\right)_T$ (в милливольтках), вычисленные по уравнению (3с) и полученные на опыте для обоих растворов.

Из табл. 1 видно, что для второго раствора, содержащего значительное количество соли, коэффициент b в интервале t от -2 до 80° , в пределах ошибок опыта ($1-2$ mV), совпадает с вычисленным значением по уравнению (3с). У раствора чистой кислоты при 60 и 80° опытная величина для b немного меньше вычисленной, что можно объяснить, согласно уравнениям (3а) и (3б), влиянием члена, содержащего ξ -потенциал.

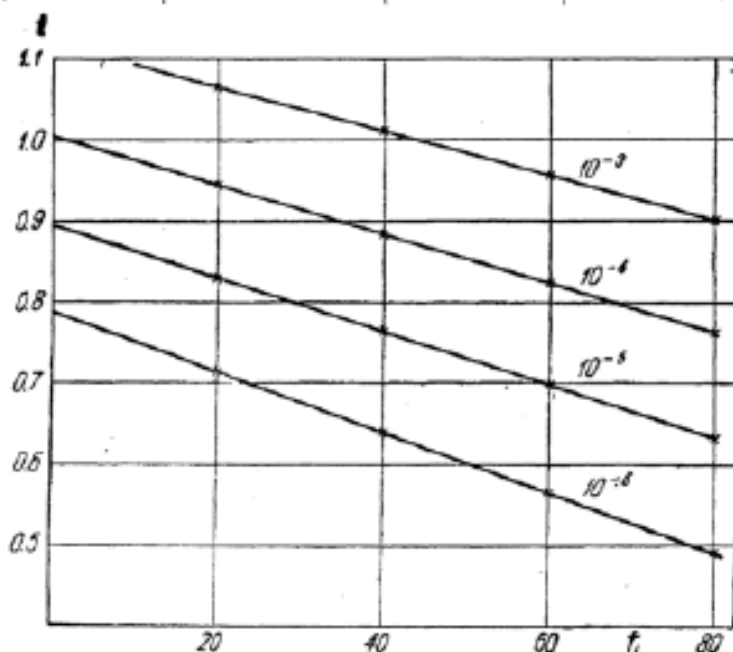
Из данных табл. 1 можно сделать вывод, что, в согласии с выводами Боудена [6], коэффициент α не зависит от температуры и очень близок к $0,5$.

Зависимость η от t для различных значений i показана на рис. 3 и 4. Для первого раствора эта зависимость, как видно из кривых рис. 3, на всем протяжении температур достаточно хорошо выражается прямой. Для второго раствора (рис. 4) точки η , t при низких температурах ложатся несколько выше прямой.

В табл. 2 приведены опытные данные (в mV) для значений $\left(\frac{d\eta}{dT}\right)_i$, а также вычисленные значения $2,3 \cdot \frac{2R}{F} \lg i$

Таблица 2

Раствор 1			Раствор 2		
i	$\left(\frac{d\eta}{dT}\right)_i$	$\frac{4,6R}{F} \lg i$	i	$\left(\frac{d\eta}{dT}\right)_i$	$\frac{4,6R}{F} \lg i$
10^{-3}	-2,5	-1,19	10^{-3}	-1,95	-1,19
10^{-4}	-2,88	-1,58	10^{-4}	-2,37	-1,58
10^{-5}	-3,27	-1,98	10^{-5}	-2,75	-1,98
10^{-6}	-3,69	-2,38	10^{-6}	-3,15	-2,38

Рис. 3. Кривые зависимости перенапряжения от температуры для $0,25 \text{ N H}_2\text{SO}_4$

Эта таблица показывает, что по мере уменьшения i возрастает отрицательное значение $\left(\frac{d\eta}{dT}\right)_i$ и что для чистого раствора кислоты $\left(\frac{d\eta}{dT}\right)_i$ заметно больше, чем в случае добавления нейтральной соли.

Различие в величине $\left(\frac{d\eta}{dT}\right)_i$ для разбавленного раствора кислоты с добавлением соли и без нее может быть вызвана, согласно уравнению (2), влиянием

члена $\left(\frac{d\zeta}{dT}\right)_i$, однако в данном случае прибавление Na_2SO_4 к разбавленному раствору H_2SO_4 приводит к увеличению перенапряжения, и это увеличение значительно больше, чем можно ожидать в зависимости от изменения ζ . Поэтому и различие в значениях $\left(\frac{d\eta}{dT}\right)_i$ здесь связано, повидимому, главным образом с зависимостью эффекта от температуры связывания ионов водорода ионами SO_4^{2-} .

Интересно обратить внимание на то обстоятельство, что при некотором значении η кривые $\eta; \lg i$ для различных значений i при их продолжении пересекаются между собой в одной точке. Экстраполяция кривых $\left(\frac{d\eta}{dT}\right)_i$ по данным табл. 2 до пересечения с осью абсцисс, а также продолжение кривых $\eta; \lg i$ на рис. 1 и 2 для разных значений i , до пересечения их между

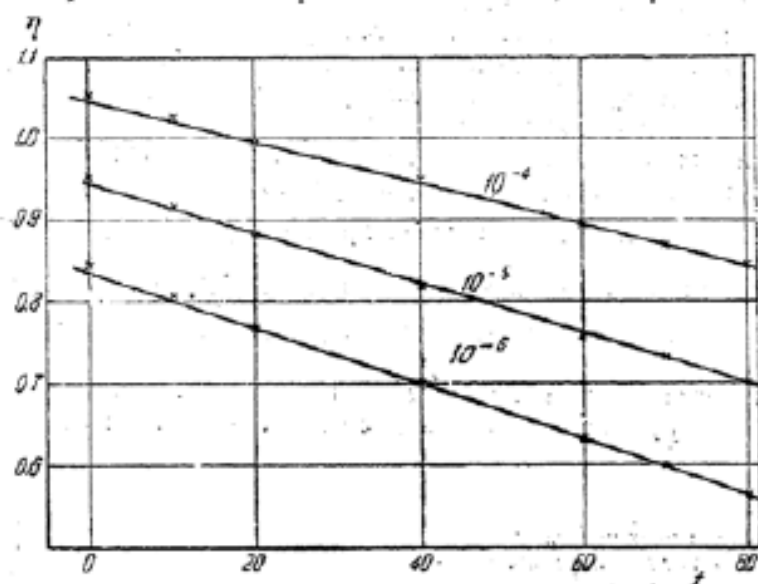


Рис. 4. Кривые зависимости перенапряжения от температуры для раствора $0,25 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 1,0 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$.

собой показало, что в случае второго раствора пересечение происходит при $\lg i = 1,7$. На ртутном электроде мы не имеем возможности достичь таких высоких плотностей тока. На твердых металлах Кабанов [9] производил измерения до плотности тока 10^2 A/cm^2 . Хотя точность измерения наклона $\eta; \lg i$ кривых в этих условиях вряд ли достаточна для данной цели, тем не менее в этой работе показано, что до этих высоких значений плотности тока кривые сохраняют прямолинейное течение.

В точке пересечения $\eta; \lg i$ кривых $\left(\frac{d \ln i}{dT}\right)_\eta = 0$. Физический смысл такой точки был бы ясен, если бы мы ее нашли при постоянном потенциале, а не при постоянном перенапряжении. Тогда при плотности тока и потенциале, соответствующих этой точке, энергия активации электродной реакции была бы также равна нулю $U_0 = -\alpha \varphi F$, и потенциал электрода как раз был бы достаточен, чтобы компоненты реакции поднять от уровня нулевой энергии (при равновесном значении потенциала электрода) до вершины энергетического барьера. Однако мы не можем, строго говоря, произвести такого рода измерения и не имеем возможности сделать соответствующий перерасчет из экспериментальных данных из-за того, что мы не можем учесть скачка потенциалов между жидкостями, находящимися при различных температурах (если измерение производится в условиях, когда вся система, включая вспомогательный электрод, находится при одинаковой температуре, этот перерасчет нельзя произвести из-за того, что невозможно сделать пересчет потенциала вспомогательного электрода к постоянной температуре).

По этим причинам незаконно вычисление энергии активации разряда ионов водорода, производимое некоторыми авторами по кривым перенапряжения без учета только что указанных скачков потенциала.

Выводы

1. Показано, что для разбавленных растворов кислоты в присутствии избытка соли (когда изменением ζ -потенциала с плотностью тока можно пренебречь) значение коэффициента наклона η ; $\lg i$ кривых в пределах t от 0 до 60° совпадает с теоретическим, вытекающим из уравнения Фольмера, с точностью до $\pm 0,001V$.

2. Этот факт свидетельствует о том, что коэффициент Фольмера в этом интервале температур для разбавленных растворов кислот не зависит от температуры и точно равен 0,5.

3. С увеличением плотности тока температурный коэффициент перенапряжения уменьшается и стремится принять значение, равное нулю при той плотности тока, когда η ; $\lg i$ кривые для различных температур пересекаются между собой в одной точке.

4. В чистых разбавленных растворах кислот, когда, согласно теории А. Н. Фрумкина, на измеряемое перенапряжение оказывает влияние изменение ζ -потенциала, коэффициент наклона кривых перенапряжения $\left(\frac{d\eta}{d\lg i}\right)_T$, а также температурный коэффициент перенапряжения $\left(\frac{d\eta}{dT}\right)_i$ по своей величине оказываются меньше, чем в случае растворов, содержащих избыток индифферентной соли.

В заключение считаем приятным долгом выразить благодарность академику А. Н. Фрумкину за советы, способствовавшие выполнению данной работы.

Лаборатория электрохимии
Московского государственного
университета

Поступила
13.III. 1943

ЛИТЕРАТУРА

1. Rideal, Journ. Am. Ch. Soc., 42, 94, 1920.
2. Herasymenko, Z. Elektroch., 34, 129, 1928.
3. Bowden a. O'Connor, Proc. Roy. Soc. A, 128, 317, 1930.
4. Knobel a. Joy, Trans. Electroch. Soc., 44, 450, 1923.
5. Novak, Collection of Czechoslov. Ch. Com., 9, 207, 1937.
6. Bowden, Proc. Roy. Soc., A, 126, 107, 1929.
7. Иофа, Кабанов, Кучинский и Чистяков, Журн. физ. хим., 13, 1105, 1939.
8. Frumkin, Z. phys. Chem., A, 164, 121, 1933.
9. Кабанов, Acta physicochimica, 5, 193, 1936.