ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА НА РТУТНОМ КАТОДЕ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ КИСЛОТ

III. ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФИЦИЕНТ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ

З. Иофа и В. Степанова

Исходя из данных предыдущих сообщений [1], можно ожидать, что влияние температуры на перенапряжение в концентрированных растворах кислот будет осложнено по сравнению с разбавленными [2] в первую очередь, вследствие изменения с температурой, адсорбции аниона в поверхностном слое.

Для ориентировочного расчета температурного коэфициента перенапряжения в концентрированных растворах продиференцируем по T при $i = \text{const}$ и $[H^+] = \text{const}$, выведенное в I и II сообщениях этой серии [1,3] уравнение

$$\eta = \psi_1 + \frac{2RT}{F} \ln i + (1 - 2\alpha') \frac{RT}{F} \ln f_{H^+} - \frac{RT}{F} \ln [H^+] + A . \qquad (1)$$

Принимая, что коэфициент $\alpha' = 0{,}5$, и коэфициент α не зависит от температуры, получим

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_i = \left(\frac{\partial \psi_1}{\partial T}\right)_i + \frac{2R}{F} \ln i - \frac{R}{F} \ln [H^+] + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_i . \qquad (2)$$

Из этого уравнения видно, что $(\partial \eta / \partial T)_i$ представляет собою сумму четырех слагаемых. Первое, третье и четвертое зависят от раствора (природы и концентрации кислоты), первое и второе изменяются, кроме того, от плотности тока.

Исследование электрокапиллярных кривых при разных t в концентрированных растворах HCl [4] показало, что адсорбция аниона уменьшается с температурой, поэтому должно уменьшаться и характеризующее эту адсорбцию отрицательное значение величины ψ_1. Следовательно, $(\partial \psi_1 / \partial T)_i > 0$, перенапряжение, благодаря влиянию этого члена, должно падать с увеличением t медленнее, чем в отсутствии адсорбции анионов.

Таким образом, как видно из уравнения (2), температурный коэфициент перенапряжения $(\partial \eta / \partial T)_i$ для данных систем должен уменьшаться вследствие адсорбции аниона, а также от увеличения концентрации кислоты.

Наклон кривых перенапряжения $(\partial \eta / \partial \lg i)_T$ можно получить дифференцированием уравнения (1) по $\lg i$:

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial \lg i}\right)_T = \left(\frac{\partial \psi_1}{\partial \lg i}\right)_T + \frac{2RT}{F} \cdot 2{,}3 . \qquad (3)$$

С увеличением плотности тока уменьшается адсорбция аниона и отрицательное значение ψ_1. Следовательно, $(\partial \psi_1 / \partial \lg i)_T > 0$, и в случае адсорбции аниона коэфициент $(\partial \eta / \partial \lg i)_T$, как было подробно показано в предыдущих сообщениях, больше чем 4,6 $(R/F)\,T$.

С увеличением температуры адсорбция падает, что приводит к приближению коэфициента наклона кривых к теоретической величине, т. е. к 4,6 $(R/F)\,T$.

Опытные данные и их обсуждение

На рис. 1—5 даны результаты измерений перенапряжения в растворах 1, 3, 5, 7 и 10N HCl при t от —10 до 80°. Они были получены на большом ртутном катоде помощью описанного ранее метода [1,2].

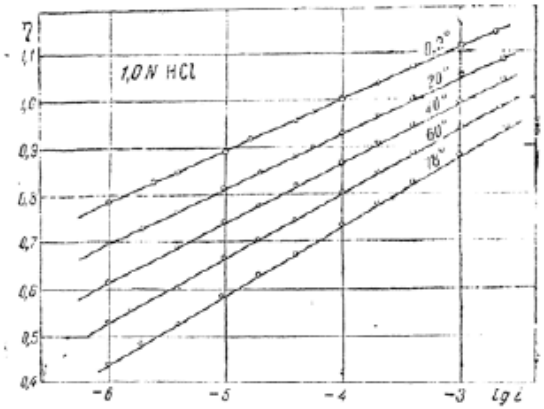

Рис. 1. Кривые перенапряжения для 1N HCl

Остановим наше внимание сначала на наклоне кривых $(\partial \eta / \partial \lg i)_T$. Беглый взгляд на эти рисунки приводит к заключению, что в концентрированных растворах кислот температурная зависимость коэфициента наклона кривых перенапряжения имеет аномальный характер. Это показано в табл. 1, в которой приведены опытные значения $(\partial \eta / \partial \lg i)_T$, а также вычисленные по уравнению

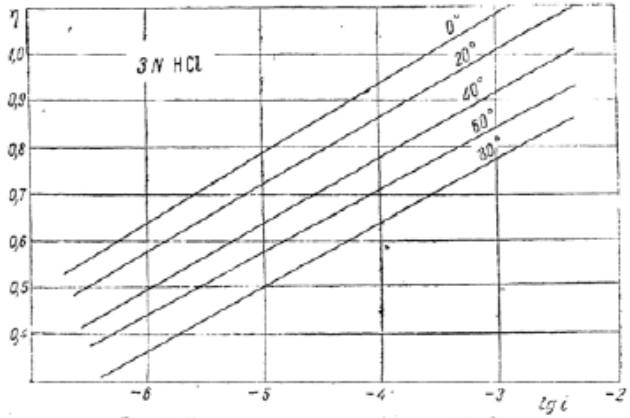

Рис. 2. Кривые перенапряжения для 3N HCl

$$(\partial \eta / \partial \lg i)_T = \frac{6R}{F} T . \qquad (4)$$

Таблица 1

i	$\frac{4,6\ R}{F}\ T$	$c=1\ N$	$c=3\ N$	$c=5\ N$	$c=7\ N$	$c=10\ N$
—10	104	—	—	129	111	91
0,2	108	110	146	128	109	90
10	112	114	—	128	—	—
20	116	119	141	127	108	95
40	124	127	138	123	115	101
60	132	135	133	120	122	108
70	136	139	—	—	—	—
78	139	145	—	—	—	—
80	140	—	136	—	—	—

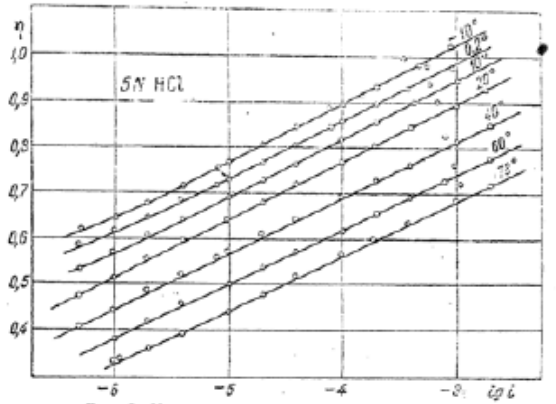

Рис. 3. Кривые перенапряжения для 5N HCl

Эти данные представлены на рис. 6 в виде кривых $(\partial\eta/\partial \lg i)-t$. Только для 1$N$ зависимость эта близка к теоретической*. Для 3 N кислоты до 60—70° она имеет обратный ход: с увеличением температуры коэфициент наклона $\eta-\lg i$ кривых не возрастает, а падает, и только после 70° начинается некоторый его рост.

Такая же картина наблюдается и для более концентрированных растворов. Однако минимум кривой $(\partial\eta/\partial \lg i)_T-t$ сдвигается к более низким температурам. У 10N HCl он лежит уже при 0°.

Эта аномалия может быть объяснена, исходя из уравнения (3), на основании результатов исследования адсорбции ионов в этих растворах.

Как показано в работе по исследованию влияния температуры на адсорбцию ионов в концентрированных растворах кислот [4], с увеличением температуры одновременно с уменьшением адсорбции уменьшается и температурный коэфициент адсорбции. С увеличением температуры уменьшается и влияние потенциала катода на адсорбцию. Это приводит при повышенных температурах к уменьшению члена $(\partial\psi_1/\partial \lg i)_T$ в уравнении (3), а вместе с ним и к уменьшению коэфициента наклона кривых перенапряжения.

При низких температурах увеличение второго члена с t в правой

* Как показано в работе Иофа и Микулина [2], опытные значения коэфициентов наклона кривых перенапряжения, для растворов, не содержащих поверхностно-активных анионов, хорошо совпадают с вычисленными по уравнению (4).

части равенства уравнения (3) перекрывается уменьшением первого члена. При более высоких температурах значение первого члена становится малым по сравнению со вторым и $(\partial\eta/\partial \lg i)_T$ с увеличением температуры начинает возрастать.

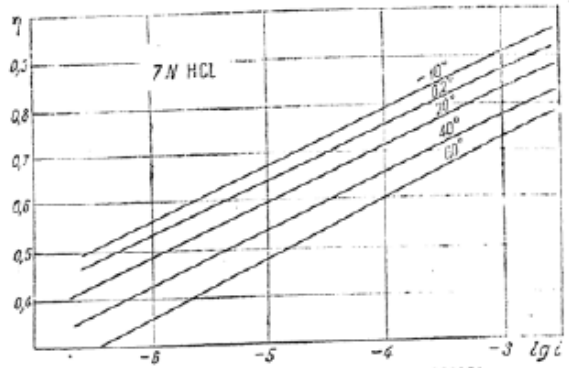

Рис. 4. Кривые перенапряжения для 7N HCl

Здесь следует отметить, что хотя ход зависимости $(\partial\eta/\partial \lg i)_T$ от t для высоких концентраций кислоты при более высоких температурах и близок к нормальному, однако, сама величина этого коэфициента меньше, чем $\frac{4,6R}{F}\ T$ (см. также I и II сообщения этой серии).

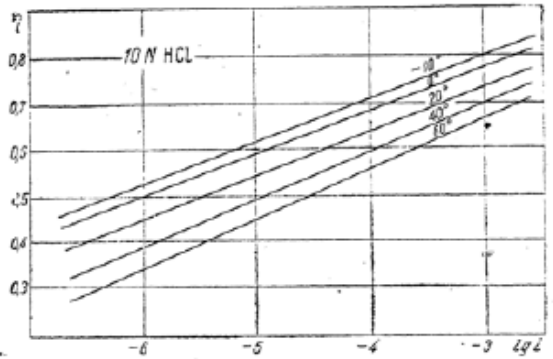

Рис. 5. Кривые перенапряжения для 10N HCl

Исходя из того, что при повышенных температурах для высоких концентраций кислоты адсорбция относительно мало меняется с температурой, надо полагать, что адсорбционный эффект в этих условиях будет выражен слабо. Отсюда, а также из факта малого наклона $\eta-\lg i$ кривых, можно сделать заключение, что в очень концентрированных растворах коэфициент Фольмера $\alpha>0,5$.

Сравнение опытной величины $(\partial\eta/\partial \lg i)_T$ табл. 1 с вычисленной показывает, что в согласии с результатами для $t=20°$, описанными в I сообщении для 1N HCl, влияние адсорбции аниона на $\partial\eta/\partial \lg i$

при всех исследованных температурах близко к нулю *. Оно наиболее велико для средних концентраций (3 и 5 N HCl) и снова заметно уменьшается для более высоких. С увеличением температуры влияние адсорбции также уменьшается.

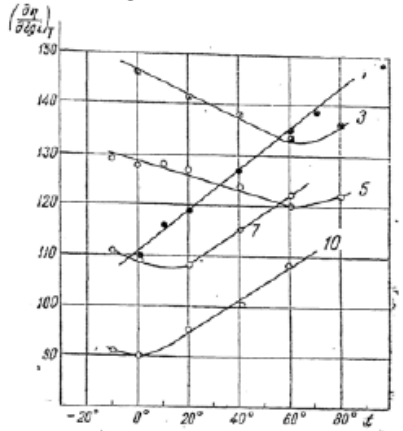

Рис. 6. Кривые зависимости коэфициента наклона кривых перенапряжения от температуры

Температурные коэфициенты перенапряжения $(\partial\eta/\partial T)_i$ для различных концентраций кислоты и некоторых значений плотности тока приведены в табл. 2 (выражены в mV).

Таблица 2

i	c=1 N	c=3 N	c=5 N	c=7 N	c=10 N
10^{-3}	−2,94	−3,85	−3,65	−2,50	−2,0
10^{-4}	−3,44	−3,80	−3,50	−2,57	−2,1
10^{-5}	−3,85	−3,56	−3,30	−2,80	−2,4
10^{-6}	−4,23	−3,50	−3,00	−2,85	−2,6

Рассматривая данные этой таблицы, можно видеть, что в полном соответствии с уравнением (2), анализ которого проведен в начале этого сообщения, абсолютное значение $(\partial\eta/\partial T)_i$ с увеличением концентрации кислоты заметно уменьшается.

Следует обратить еще внимание на характер изменения $(\partial\eta/\partial T)_i$ для каждой концентрации в зависимости от изменения плотности тока (рис. 7). При средних концентрациях кислоты с увеличением плотности тока отрицательное значение $(\partial\eta/\partial T)_i$ не падает, а возрастает.

Указанную аномалию в изменении $(\partial\eta/\partial T)_i$ надо приписать, главным образом, влиянию адсорбции, т. е. члену $(\partial\psi_1/\partial T)_i$ в уравнении (2). С увеличением i уменьшается адсорбция аниона, а вместе с ней уменьшается и величина ψ_1. При малых значениях i, когда ψ_1 велико, влияние члена $(\partial\psi_1/\partial T)_i$ в уравнении (2) преобладает над влиянием второго члена во второй части этого же уравнения, действующим в противоположном направлении. С увеличением же плотности тока, по мере уменьшения значения ψ_1, влияние члена, содержащего эту величину, перекрывается влиянием второго члена, содержащего $\lg i$, что приводит к увеличению $(\partial\eta/\partial T)_i$ при возрастании i.

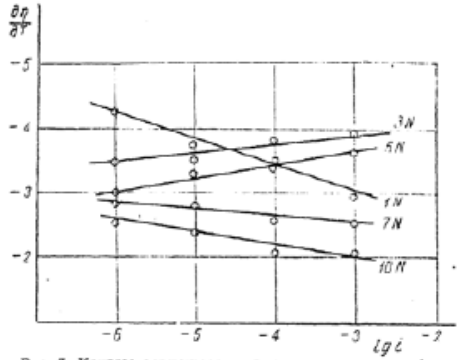

Рис. 7. Кривые зависимости температурного коэфициента перенапряжения от логарифма плотности тока

Действительно, для 1 N HCl, у которой адсорбционный эффект в данной области плотности тока практически отсутствует, изменение $(\partial\eta/\partial T)_i$ с плотностью тока имеет нормальный ход. Для 3N и 5N, для которых, как было показано, адсорбция наиболее сильно меняется с потенциалом, зависимость $(\partial\eta/\partial T)_i$, $\lg i$ приобретает обратный ход.

Таким образом эти опыты качественно подтверждают зависимость перенапряжения от адсорбции анионов на электроде, которая подробно была описана для постоянной температуры, равной 20° в предыдущих двух сообщениях.

Адсорбционный эффект, а также изменение его относительной величины при исследовании температурного влияния можно проследить до самых крепких растворов кислот. Влияние адсорбции здесь отчетливо выступает в аномальном изменении коэфициента наклона $\eta|\lg i$ кривых от температуры, а также в изменении зависимости температурного коэфициента перенапряжения $(\partial\eta/\partial T)_i$ от плотности тока.

Выводы

1. Исследовано перенапряжение водорода на ртутном катоде в концентрированных растворах HCl при температуре от —10 до 80°.

2. Зависимость температурного коэфициента перенапряжения $(\partial\eta/\partial T)_i$ от плотности тока в концентрированных растворах кислот имеет аномальный характер: с увеличением плотности тока этот коэфициент не возрастает, а уменьшается.

* При плотности тока ниже 10^{-4} А/см² адсорбционный эффект появляется и в 1 N HCl.

3. Аномальное течение в концентрированных растворах имеет и изменение коэфициента наклона кривых перенапряжения $(\partial\eta_i/\partial \lg i)_T$ с температурой.

4. Показано, что аномалии указанных зависимостей связаны преимущественно с изменением адсорбции аниона в поверхностном слое, происходящей под действием изменения плотности тока и температуры.

Выражаем глубокую благодарность академику А. Н. Фрумкину за ценные советы, способствовавшие выполнению данной работы.

Московский государственный университет,
им. М. В. Ломоносова,
Лаборатория электрохимии

Поступила
18. XII. 1943

ЛИТЕРАТУРА

1. З. Иофа, Журн. физ. хим., **13**, 1435, 1939.
2. З. Иофа и К. Микулин, Журн. физ. хим., **18**, 137. 1944.
3. З. Иофа и А. Фрумкин, Журн. физ. хим., **18**, 268, 1944.
4. З. Иофа, Чеботарев, Каплун и Кристаль, Журн. физ. хим., (в печати).

Extracted from e-book http://e-heritage.ru/Book/10082898