К ТЕОРИИ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ НА КАПЕЛЬНОМ РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ. II

КРИВЫЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ВОДОРОДА

В. С. Багоцкий

Изучением кинетики реакции катодного выделения водорода на ртути с помощью капельного ртутного электрода занимался ряд исследователей. Преимущества капельного электрода по сравнению с ртутным электродом (периодическое обновление поверхности электрода) имеют большое значение при изучении реакций, особенно чувствительных к посторонним примесям на поверхности электрода, как, например, реакции разряда водородных ионов.

Первые работы по изучению водородного перенапряжения с помощью капельного электрода проводились Гейровским и его сотрудниками [1]. Результаты их экспериментальных исследований отличаются от результатов работ других авторов необычным значением наклона кривых зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока. Так, в работе Гейровского в разных кислотах было найдено значение коэффициента наклона, равное 0,087 V или $\frac{3}{2}\frac{2{,}3\cdot RT}{F}$, в то время как экспериментальные данные других авторов сходятся на значениях, близких к 0,116 или $2\frac{2{,}3\cdot RT}{F}$. В ряде более поздних работ указанных авторов было установлено, что значение коэффициента наклона не постоянно, а меняется в зависимости от плотности или силы тока и от скорости вытекания ртути из капилляра капельного электрода.

При обсуждении результатов, полученных разными авторами при изучении водородного перенапряжения с помощью капельного ртутного электрода, необходимо различать два случая:

а) выделение водорода из растворов с низкой концентрацией водородных ионов (10^{-3} экв/л и меньше), сопровождающееся концентрационной поляризацией, и

б) выделение водорода из сравнительно концентрированных растворов кислот при таких же плотностях тока, не сопровождающееся концентрационной поляризацией.

Вопрос о кинетике выделения водорода на капельном ртутном электроде при отсутствии концентрационной поляризации детально рассмотрен в работе Иофа и Колычева [2]. В этой работе результаты измерений на капельном электроде сопоставлены с измерениями на стационарном ртутном электроде в тех же растворах. Было показано, что при правильном учете величины площади ртутной капли и характере ее изменения во времени, кривая перенапряжения на капельном электроде совпадает с кривой на стационарном электроде не только по наклону, но и по абсолютному значению перенапряжения. Расхождения, наблюдавшиеся при низких и при высоких плотностях тока объясняются специфическими особенностями капельного электрода: резким уменьшением периода капания при высокой катодной поляризации и наличием «нефарадеевского» тока заряжения двойного слоя вновь образующейся поверхности электрода. Ток заряжения сказывается заметно при низкой плотности

«фарадеевского» тока восстановления ионов водорода. Эти специфические особенности капельного электрода поддаются количественному учету; после введения всех необходимых поправок кривые перенапряжения на капельном и на стационарном электродах совпадают в широком интервале плотности тока.

Вопрос о характере кривых перенапряжения водорода на капельном ртутном электроде при наличии концентрационной поляризации до последнего времени не получил окончательного решения.

Томеш [3] использовал для расчета кривых концентрационной поляризации на капельном ртутном электроде выведенное Ильковичем [4] уравнение для величины тока диффузии к капельному ртутному электроду. По Томешу, уравнение этих кривых получается из уравнения перенапряжения водорода, если заменить концентрацию водородных ионов, входящую в это уравнение, значением концентрации ионов около поверхности электрода $[H^+]_s=[H^+]_0(1-\frac{\bar{I}}{\bar{I}_d})$. Пользуясь уравнением перенапряжения, вытекающим из теории А. Н. Фрумкина [5],

$$\varphi = a - \frac{1-\alpha}{\alpha}\psi_1 + \frac{RT}{\alpha F}\ln[H^+] - \frac{RT}{\alpha F}\ln i \qquad (1)$$

(a и α — постоянные, $\alpha \sim \frac{1}{2}$; ψ_1 — потенциал на расстоянии ионного радиуса по поверхности электрода), автор вывел уравнение (считая значение ψ_1 постоянным)

$$\varphi = k - \frac{RT}{\alpha F}\ln\frac{\bar{I}}{\bar{I}_d - \bar{I}} \qquad (2)$$

($\bar{I}$ — усредненный ток к капельному электроду, $\bar{I}_d$ — усредненный предельный ток диффузии к капельному электроду).

Постоянная k уравнения (2) связана с постоянной a уравнения перенапряжения, а также с рядом членов, учитывающих геометрические особенности капельного электрода. Эта связь может быть найдена следующим образом [6].

Согласно уравнению Ильковича, плотность тока меняется по мере роста ртутной капли обратно пропорционально квадратному корню из времени, протекшего с начального момента жизни капли $i=A\cdot t^{-1/2}$. Подставляя в уравнение (1) выражение для i и написанное выше выражение для $[H^+]$, получаем

$$\varphi = a - \frac{1-\alpha}{\alpha}\psi_1 + \frac{RT}{\alpha F}\ln\frac{[H^+]}{\bar{I}_d} + \frac{RT}{\alpha F}\ln(\bar{I}_d - \bar{I}) - \frac{RT}{\alpha F}\ln A\cdot t^{-1/2}. \qquad (3)$$

При измерениях с капельным ртутным электродом потенциал электрода во время роста отдельной капли, как правило, поддерживается постоянным. Усредняя выражение для потенциала (3) за время жизни капли от $t=0$ до $t=\tau$ (момент отрыва капли), находим

$$\bar{\varphi} = \frac{1}{\tau}\int_0^{\tau}\varphi\cdot dt =$$

$$= a - \frac{1-\alpha}{\alpha}\psi_1 + \frac{RT}{\alpha F}\ln\frac{[H^+]}{\bar{I}_d} + \frac{RF}{\alpha F}\ln(\bar{I}_d - \bar{I}) - \frac{RT}{\alpha F}\ln A\tau^{-1/2} - \frac{RT}{2\alpha F}. \qquad (4)$$

Плотность тока в момент отрыва капли $i_\tau = A\cdot\tau^{-1/2}$ равна $\frac{I_\tau}{S_\tau}$ (S_τ — площадь капли в момент ее отрыва) или $\frac{7}{6}\frac{\bar{I}}{S_\tau}$, так как, согласно урав-

нению Ильковича, средний ток составляет $^6/_7$ тока в момент отрыва капли. Подставляя в (4)

$$\bar{\varphi}=a-\frac{1-\alpha}{\alpha}\psi_1+\frac{RT}{\alpha F}\ln\frac{[H^+]}{\bar{I}_d}-\frac{RT}{\alpha F}\ln\frac{7}{6S_\tau}-\frac{RT}{2\alpha F}-\frac{RT}{\alpha F}\ln\frac{\bar{I}}{\bar{I}_d-\bar{I}}, \qquad (5)$$

отсюда находим

$$k=a-\frac{1-\alpha}{\alpha}\psi_1+\frac{RT}{\alpha F}\ln\frac{[H^+]}{\bar{I}_d}-\frac{RT}{\alpha F}\ln\frac{7}{6S_\tau}-\frac{RT}{2\alpha F}. \qquad (6)$$

Это уравнение допускает количественный расчет кривых концентрационной поляризации водорода на капельном ртутном электроде, если известно уравнение перенапряжения на стационарном ртутном электроде (т. е. если известны постоянные a и α). Отношение $[H^+]/\bar{I}_d$ может быть найдено опытным путем или рассчитано по уравнению Ильковича.

Экспериментальные кривые концентрационной поляризации, полученные Томешом и Новаком [7], не согласуются с некоторыми следствиями из уравнения (5). Наблюдается небольшое различие в форме кривых, а также некоторое смещение потенциала полуволны (потенциала, при котором сила тока достигает половины своего предельного значения) с pH раствора, которое, согласно приведенному уравнению, не должно было бы иметь места. Исходя из этих данных, Томеш приходит к выводу о неприменимости уравнения Фрумкина [1] к капельному ртутному электроду.

Фрумкин [6] сравнивал величины перенапряжения, найденные Томешом на капельном электроде, с величинами, измеренными на стационарном ртутном электроде. При этом было показано, что кривые концентрационной поляризации на капельном электроде сдвинуты на 20—30 mV в положительную сторону по сравнению с кривыми, вычисленными по уравнению (5). Такой сдвиг соответствует кажущемуся снижению перенапряжения на капельном электроде.

Рядом измерений, проведенных в лаборатории электрохимии МГУ, было показано, что наблюдавшиеся Томешом отклонения формы кривой концентрационной поляризации на капельном электроде от формы соответствующей уравнению (5), на самом деле незначительны. Однако сдвиг кривых концентрационной поляризации в сторону более положительных не мог быть устранен. Расхождение в 12—20 mV, которое само по себе невелико, но все же превосходит возможные погрешности опыта, воспроизводилось в ряде независимых измерений.

Причина расхождения опытных данных с выводами теории связана с неприменимостью уравнения Ильковича к реакции выделения водорода, как и вообще ко всякой необратимой электрохимической реакции. Учет кинетики реакции на поверхности электрода меняет граничные условия дифференциального уравнения диффузии для реагирующих ионов или молекул по сравнению с граничными условиями, при которых было выведено уравнение Ильковича. Точное математическое решение такой диффузионной задачи для реакции первого порядка подробно изложено в части 1. Целью настоящего сообщения является сопоставление ряда экспериментальных данных с выводами этой теории.

Уравнение кривых концентрационной поляризации на капельном электроде для электрохимической реакции первого порядка

Дальнейшие выводы применимы не только для реакции выделения водорода, но для любой электрохимической реакции первого порядка,

т. е. для таких реакций, скорость которых может быть выражена кинетическим уравнением типа

$$i = \frac{1}{\beta} C, \tag{7}$$

где $\frac{1}{\beta}$ — коэффициент пропорциональности, вообще говоря, зависящий от потенциала электрода. Для частного случая реакции выделения водорода, для которой экспериментально доказана применимость уравнения (1) [9], этот коэффициент равняется

$$\beta = \exp\left[\frac{F\{\alpha(\varphi - a) + (1-\alpha)\psi_1\}}{RT}\right]. \tag{1'}$$

При отсутствии концентрационной поляризации на капельном электроде концентрация реагирующих частичек у поверхности электрода не меняется по мере роста отдельной капли и остается равной концентрации на большом расстоянии от электрода. Плотность тока при этих условиях зависит только от потенциала электрода. По мере роста ртутной капли при постоянном ее потенциале (что соответствует условиям полярографических измерений) плотность тока остается постоянной, в то время как сила тока возрастает пропорционально с ростом поверхности. Считая объемную скорость вытекания ртути из капилляра постоянной и равной γ, получаем для радиуса капли в момент времени t после начала образования капли

$$R = \sigma \cdot t^{1/3}, \quad \text{где} \quad \sigma = \left(\frac{3\gamma}{4\pi}\right)^{1/3},$$

и для силы тока

$$I = 4\pi R^2 \cdot i = 4\pi\sigma^2 t^{2/3} \cdot i = 4\pi\sigma^2 \frac{C}{\beta} \cdot t^{2/3}, \tag{8}$$

т. е. сила тока возрастает пропорционально времени в степени $\frac{2}{3}$.

Обозначая время жизни ртутной капли (период капания) через τ, получаем для среднего тока к капельному электроду (измеряемого во время полярографических определений):

$$\bar{I} = \frac{1}{\tau}\int_0^{\tau} I \cdot dt = \frac{3}{5} \cdot 4\pi\sigma^2 \frac{C}{\beta} \cdot \tau^{2/3}. \tag{9}$$

Для удобства дальнейших вычислений и для сравнения различных уравнений целесообразно привести все соотношения в безразмерную форму. Для этой цели определим приведенный ток $\tilde{I}$ как отношение тока I в момент времени t к среднему значению предельного тока диффузии, вычисленному по уравнению Ильковича для одинаковых условий капания (скорость вытекания ртути и период капания). Последняя величина, как известно, равна

$$\bar{I}_d = \frac{6\sqrt{\pi}}{7} \cdot 4\sigma^2 h c_0 \cdot \tau^{1/3}, \quad \text{где} \quad h = \sqrt{\frac{7}{3}} nFD^{1/3}. \tag{10}$$

Отсюда находим для приведенного тока

$$\tilde{I} = \frac{I}{\bar{I}_d} = \frac{7\sqrt{\pi}}{6} \frac{i^{2/3}}{h\beta\tau^{1/3}}, \tag{11}$$

или, обозначая безразмерное отношение $\frac{i^{1/3}}{h\beta}$ через μ и соответствующее

значение этого отношения для момента отрыва капли τ через μ_0, получим

$$\bar{I} = \frac{7\sqrt{\pi}}{6} \frac{\mu^{4/3}}{\mu_0^{1/3}}. \tag{11'}$$

Среднее значение приведенного тока может быть соответственно представлено в виде

$$\bar{\bar{I}} = \frac{3}{5} \cdot \frac{7\sqrt{\pi}}{6} \frac{\mu_0^{4/3}}{\mu_0^{1/3}} = \frac{7\sqrt{\pi}}{10} \cdot \mu_0. \tag{12}$$

В разобранном случае, в котором не учитывается тормозящее влияние диффузии ионов и в котором общая скорость реакции определяется только кинетикой электрохимической реакции на поверхности электрода, приведенный ток может, в частности, принять значения больше единицы.

При наличии концентрационной поляризации у поверхности электрода, т. е. когда имеет место влияние диффузионной кинетики на общую скорость реакции, концентрация реагирующих частичек у поверхности раствора, которая в начальный момент образования капли равнялась концентрации в глубине раствора, по мере роста капли непрерывно убывает. Быстрота убывания концентрации зависит от скорости, с которой реагирующие ионы исчезают благодаря электрохимической реакции, и от скорости подачи новых ионов из глубины раствора посредством диффузии. Точный расчет показывает, что концентрация у поверхности электрода является функцией безразмерного отношения μ, в которое, кроме времени, входят коэффициент диффузии реагирующих частичек (через величину h) и коэффициент скорости электрохимической реакции $\frac{1}{\beta}$.

Закон изменения концентрации во времени может быть представлен в виде

$$c_s = c \cdot \theta(\mu), \tag{13}$$

где $\theta(\mu)$ есть универсальная функция, монотонно убывающая с ростом μ. При $\mu=0$ (что при конечных значениях h и β соответствует $t=0$, т. е. начальному моменту жизни капли) значение этой функции равняется единице. С ростом μ, т. е. времени, функция $\theta(\mu)$ и вместе с ней концентрация у поверхности убывает, приближаясь для больших значений μ асимптотически к нулю. Падение концентрации у поверхности ускоряется, если уменьшается коэффициент диффузии реагирующих частичек или если ускоряется электрохимическая реакция (возрастает коэффициент $\frac{1}{\beta}$), так как в обоих этих случаях при одном и том же значении времени t параметр μ возрастает. Ход функции $\theta(\mu)$ изображен на рис. 1 и значения этой функции приведены в табл. 1 предыдущего сообщения.

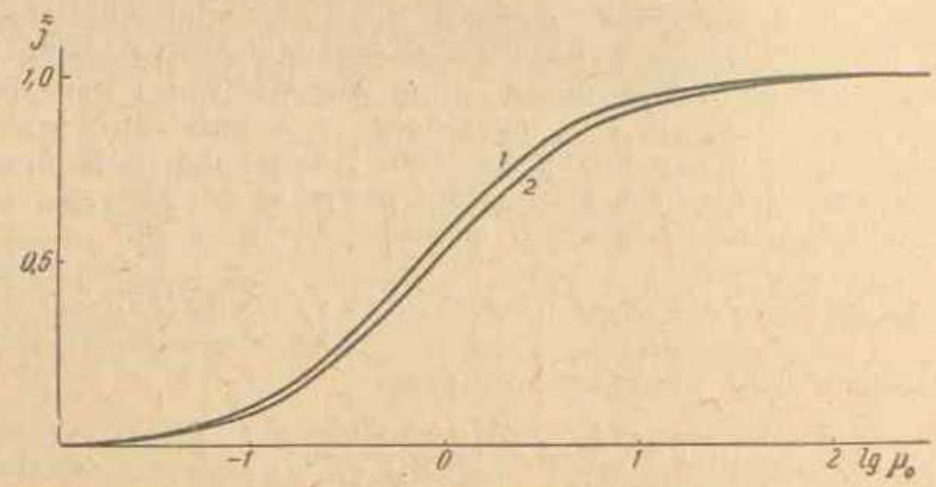

Рис. 1. Приведенные кривые концентрационной поляризации. *1* — вычислено по уравнению (17), *2* — вычислено по уравнению (19)

В соответствии с изменением концентрации ионов во времени плотность тока, сила тока и приведенная сила тока могут быть выражены соотношениями

$$i = \frac{1}{\beta} c \cdot \theta(\mu), \tag{14}$$

$$I = 4\pi\sigma^2 \frac{c}{\beta} t^{2/3} \cdot \theta(\mu), \tag{15}$$

$$\tilde{I} = \frac{7\sqrt{\pi}}{6} \frac{\mu^{4/3}}{\mu_0^{1/3}} \theta(\mu), \tag{16}$$

которые получаются из уравнений (7), (8) и (11′) подстановкой значения концентрации из уравнения (13). Как видно из формулы (15), сила тока по мере роста капли возрастает не пропорционально времени в степени $\frac{2}{3}$, а медленнее, так как по мере увеличения времени t $\theta(\mu)$ падает.

Среднее значение приведенного тока диффузии за время жизни отдельной капли равняется

$$\bar{\tilde{I}} = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau \tilde{I} \cdot dt = \frac{7\sqrt{\pi}}{6} \frac{1}{\mu_0^{1/3}\tau} \int_0^\tau \mu^{4/3} \cdot \theta(\mu) \cdot dt =$$

$$= \frac{7\sqrt{\pi}}{3} \frac{1}{\mu_0^{7/3}} \int_0^{\mu_0} \mu^{7/3} \cdot \theta(\mu) \cdot d\mu. \tag{17}$$

Согласно этому выражению средний приведенный ток является функцией только параметра μ_0. Интеграл может быть решен аналитическим или графическим путем для любых значений μ_0. Вид зависимости $\bar{\tilde{I}}$ от $\lg \mu_0$ показан на рис. 2 и приведен в табл. 2 предыдущего сообщения. Указанная зависимость представляет собою универсальную приведенную кривую концентрационной поляризации (полярографическую кривую) для мономолекулярной реакции. Расчет полярографической кривой для каждого конкретного случая (т. е. для каждой конкретной реакции и для конкретных условий капания) проводится из этой универсальной кривой соответствующей заменой переменных по осям координат.

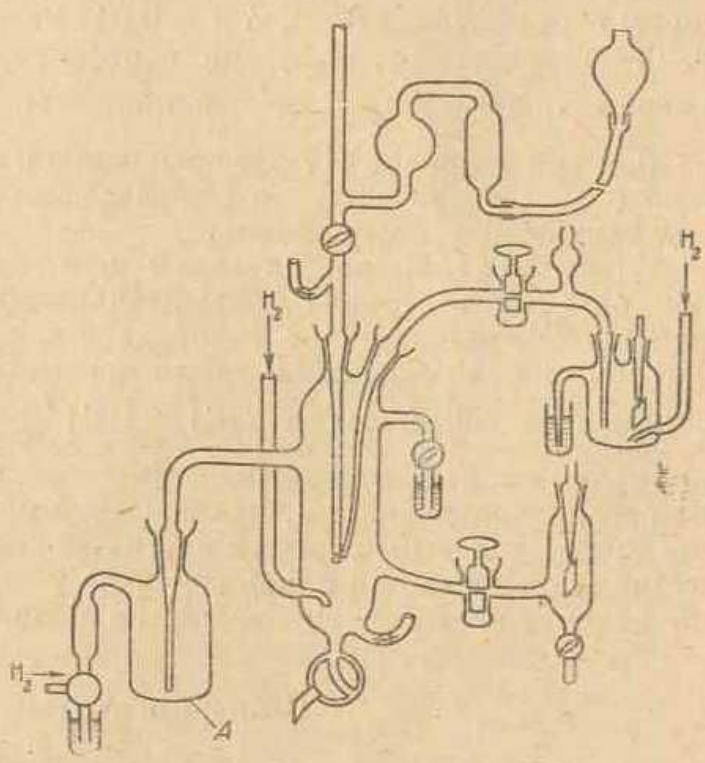

Рис. 2. Электролитическая ячейка с капельным ртутным электродом

Из хода зависимости $\bar{\tilde{I}}$ от $\lg \mu_0$ вытекает, что с возрастанием значения μ_0 средний приведенный ток стремится к единице. Это значит, что указанные формулы, которые были выведены с учетом изменения концентрации у поверхности во времени, приводят к такому же значению для среднего предельного тока диффузии, что и уравнение Ильковича.

При значениях потенциала (т. е. значениях $\lg \mu_0$), при которых ток еще не достигает своего предельного значения, ход кривых концентрационной поляризации, рассчитанных указанным путем, отличается, однако, от хода кривых, рассчитанных при предположении о постоянстве концентрации у поверхности электрода во время роста капли (уравнение Ильковича — Томеша). Это можно показать, если привести последнее уравнение в такой же безразмерный вид, как уравнения (11), (12), (16) или (17).

Из формулы (5) легко получить выражения для среднего приведенного тока диффузии

$$\bar{\bar{I}} = \frac{\bar{I}}{\bar{I}_d} = \frac{c \cdot s_\tau}{c \cdot s_\tau + \beta \cdot \bar{I}_d \cdot \frac{7}{6}\sqrt{e}} \qquad (5')$$

или, подставляя значение для $\bar{I}_d$ по формуле (10) и пользуясь переменной μ_0,

$$\bar{\bar{I}} = \frac{\mu_0}{\mu_0 + \sqrt{\frac{e}{\pi}}}. \qquad (18)$$

Уравнение (18) представляет собою, как и уравнение (17), универсальную (безразмерную) зависимость между средним приведенным током и параметром μ_0. На рис. 1 сопоставлены кривые, вычисленные с помощью уравнений (17) и (18). Как видно из этого рисунка, кривая, вычисленная по первому из этих уравнений, сдвинута в область более низких значений μ_0; наблюдается некоторое, правда, незначительное расхождение в форме кривых. Значения $\lg \mu_0$ для точки полуволны (т. е. для точки, в которой средний приведенный ток принимает значение 0,5) равны для кривых (17) и (18) соответственно —0,14 и —0,04. Разности $\Delta \lg \mu_0$ или $\Delta \lg \beta$, равной 0,10, соответствует, согласно соотношению (1'), разность потенциалов, равная $0{,}10\frac{2.3RT}{\alpha F}$. Для реакции выделения водорода, для которой $\alpha \sim 0{,}5$, сдвиг кривой (17) по сравнению с кривой, вычисленной по уравнению (18), составляет, таким образом, примерно 12 mV в сторону более положительных потенциалов.

Сдвиг кривой, рассчитанной при точном учете концентрационной поляризации, в сторону положительных потенциалов означает, что средняя концентрация ионов водорода у поверхности капельного электрода за время жизни отдельной капли превышает концентрацию, вычисленную с помощью соотношений $(H^+)_s = [H^+]\left(1 - \frac{I}{I_d}\right)$, которое становится неприменимым, если концентрацию и ток в любой момент времени заменить их средними значениями. Расхождение между обеими кривыми несколько увеличивается в их верхних частях, ибо при соответствующих им потенциалах концентрация ионов водорода у поверхности электрода значительно отличается от концентрации в объеме раствора.

Экспериментальная часть

Измерения кривых концентрационной поляризации на капельном ртутном электроде проводились в растворах соляной кислоты в 0,33 N KCl.

Перенапряжение на капельном ртутном электроде измерялось в приборе, описанном в работе Иофа и Колычева [2] (см. рис. 2). Особенным преимуществом этого прибора является возможность определения размеров образующихся ртутных капель во время опыта. Для этой цели служит специальный кран полумесячной формы, который позволяет собирать определенное количество ртутных капель и опускать их из прибора на часовое стеклышко для взвешивания.

Применялся капилляр цилиндрической формы длиной 7 см и диаметром приблизительно 50 μ. Период капания определялся с точностью до 0,02 сек. при различных значениях величины катодной поляризации.

Для повышения точности и воспроизводимости измерений и для уменьшения возможности загрязнения раствора применялась следующая методика работы.

Раствор в боковой ячейке *A* предварительно освобождался от растворенного кислорода двенадцатичасовым продуванием чистого водорода. Затем раствор передавливался давлением водорода в центральную часть ячейки, где подвергался очистке катодной поляризацией в течение 10—12 час. Катодом для очистки служила ртуть, налитая в нижнюю часть ячейки. Платиновый анод был отделен от катодной ячейки краном. Во время измерений ртутная капля поляризовалась относительно ртути на дне ячейки, служащей анодом. Для предотвращения анодного растворения ртуть на дне во время измерений продолжала находиться под дополнительной катодной поляризацией при помощи платинового анода. Специальными контрольными опытами было показано, что такая дополнительная катодная поляризация нижнего электрода не сказывается на результатах измерений.

Сифон, ведущий к вспомогательному электроду, подходил к висящей ртутной капле на расстояние порядка 0,5—0,8 мм. Потенциал капли определялся компенсационным методом относительно обратимого водородного электрода в растворе 0,001 *N* HCl в 0,33 *N* KCl. Диффузионный потенциал между раствором в ячейке водородного электрода и основным раствором не превышал 1 mV и, следовательно, его можно было не учитывать.

Поляризационный ток измерялся зеркальным гальванометром завода «Эталон» с периодом колебаний около 15 сек.; внутреннее и критическое сопротивление гальванометра лежали в пределах 200—400 Ω при средней чувствительности $3 \cdot 10^{-9}$ А/мм. Такая характеристика гальванометра наиболее удобна для прецизионных полярографических измерений.

Начальная концентрация кислоты в отдельных опытах колебалась от 1 до $5 \cdot 10^{-4}$ экв/л. Вследствие катодной поляризации раствора от начала измерения концентрация кислоты несколько снижалась. Значение концентрации водородных ионов в момент измерения находилось по величине предельного тока диффузии, которая пропорциональна концентрации. Коэффициент пропорциональности определялся в растворе кислоты известной концентрации, не подвергнутому предварительной катодной поляризации.

Все измерения проводились при температуре 20° С в воздушном термостате.

Ток, проходящий через поляризационную цепь капельного электрода складыся из тока восстановления водородных ионов и из тока, необходимого для заряжения двойного слоя вновь образующейся поверхности капельного электрода (нефарадеевский ток или ток заряжения). Зависимость тока заряжения от потенциала определялась в растворе 0,33 *N* KCl, не содержавшем кислоту. Сила тока, соответствующая восстановлению ионов водорода, находилась как разность общего тока и тока заряжения капельного электрода.

В средних участках кривых концентрационной поляризации воспроизводимость в ходе одного и того же опыта лежала в пределах 5 mV.

Результаты измерения

В табл. 1 и 2 приведены результаты двух измерений кривых зависимости тока разряда водорода от потенциала капельного электрода. В первом столбце приведены значения потенциала капельного электрода относительно потенциала нормального водородного электрода, во втором столбце — измеренные значения суммарного тока, протекающего через капельный электрод, в третьем столбце — значение тока разряда водородных ионов (в микроамперах). Измерения проводились в растворах 0,33 *N* KCl+$3{,}9 \cdot 10^{-4} N$ HCl и, соответственно, $0{,}48 \cdot 10^{-4} N$ HCl.

Опытные данные сопоставлялись с кривыми концентрационной поляризации, рассчитанными с помощью уравнения (17), точно учитывающего концентрационные изменения у поверхности электрода. Приведенная кривая концентрационной поляризации, соответствующая уравнению (17) и изображенная на рис. 1, может быть преобразована в обычную кривую зависимости тока диффузии от потенциала, если известны уравнение кинетики электрохимической реакции на поверхности электрода (т. е. числовые значения констант уравнения (1)), коэффициент диффузии восстанавливаемого иона водорода, скорость вытекания ртути из капилляра и период капания.

Таблица 1

Опытные данные для концентрационной поляризации водорода в растворе $3{,}9\cdot10^{-4}N$ HCl + 0,33 N KCl

φV	$\bar{I}$ μA	$\bar{I}_н$ ·μA
—1,010	0,12	0,00
—1,186	0,25	0,10
—1,236	0,50	0,34
—1,296	1,22	1,06
—1,324	1,69	1,52
—1,354	2,26	2,09
—1,364	2,33	2,15
—1,372	2,45	2,27
—1,382	2,65	2,47
—1,402	3,02	2,84
—1,410	3,04	2,86
—1,476	3,45	3,25
—1,550	3,54	3.31

Таблица 2

Опытные данные для концентрационной поляризации водорода в растворе $0{,}48\cdot10^{-4}$ NHCl + 0,33 N KCl

φV	$\bar{I}$ μA	$\bar{I}_н$ ·μA
—1,264	0,252	0,096
—2,312	0,337	0,176
—1,356	0,424	0,254
—1,432	0,566	0,386
—1,500	0,608	0,411

Кинетика выделения водорода на покоящемся ртутном электроде в растворах HCl + KCl при температуре 20° С подчиняется кинетическому уравнению [8]:

$$\varphi = -1{,}460 - \psi_1 + \frac{2RT}{F}\ln[H^+] - \frac{2RT}{F}\ln i \quad \text{V}, \qquad (1'')$$

откуда

$$\beta = \exp_{10}\left\{\frac{\varphi + \psi_1 + 1{,}460}{0{,}116}\right\}. \qquad (1''')$$

Применимость этого уравнения была раньше проверена опытным путем в интервале концентрации HCl от 0,001 до 0,1 экв/л и KCl от 0,01 до 0,33 экв/л.

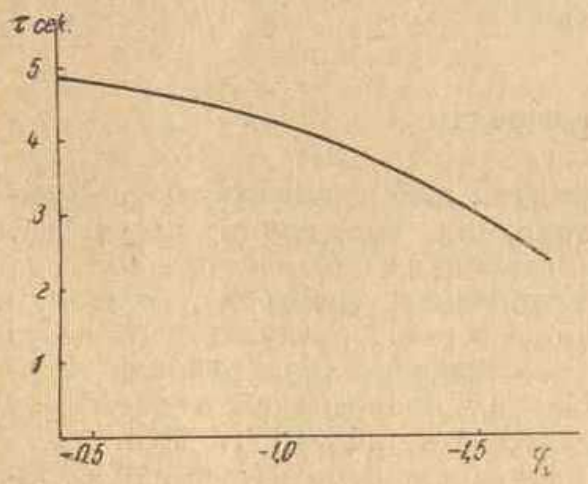

Рис. 3. Зависимость периода капания капельного ртутного электрода от потенциала

Значения ψ_1 — потенциала в уравнениях (1'') или (1''') вычисляются по уравнению, вытекающему из теории Штерна строения двойного электрического слоя (см. [8])

$$k(\varphi^0 - \psi_1) = 2\sqrt{\frac{RTDc}{2\pi}}\,\mathrm{sh}\left(\frac{F\psi_1}{2RT}\right) \qquad (19)$$

(φ^0 — потенциал электрода относительно точки нулевого заряда, k — емкость гельмгольцевской части двойного слоя, D — диэлектрическая постоянная, c — общая концентрация 1—1-валентных электролитов).

Скорость вытекания ртути из капилляра почти не зависит от состава раствора и от потенциала электрода. Среднее значение из ряда определений составляло 0,00154 г·сек$^{-1}$ или, для объемной скорости вытекания, $\gamma = 0{,}000114$ см^3·сек$^{-1}$.

Период капания сильно меняется с изменением поляризации капельного электрода. Зависимость периода капания от потенциала изображена на рис. 3 и напоминает форму электрокапиллярной кривой.

Коэффициент диффузии ионов водорода в 0,33 N KCl определялся по величине предельного тока диффузии в растворе точно известной концентрации. Определение проводилось в растворе $4{,}2 \cdot 10^{-4}$ N Cl + + 0,33 N KCl. Предельное значение тока диффузии за вычетом тока заряжения составляло 3,55 μA при потенциале —1,580 V относительно нормального водородного электрода. Период капания при этом потенциале составлял 2,75 сек. Из этих данных по формуле Ильковича [10] для предельного тока диффузии для величины коэффициента диффузии ионов водорода в растворе 0,33 N KCl найдено значение $7{,}9 \cdot 10^{-5}$ см^2. сек$^{-1}$. Такая величина несколько ниже известного из литературы значения коэффициента диффузии ионов водорода в предельно разбавленных растворах ($8{,}15 \cdot 10^{-5}$ см$^2 \cdot$ сек$^{-1}$ при 20° C [9]).

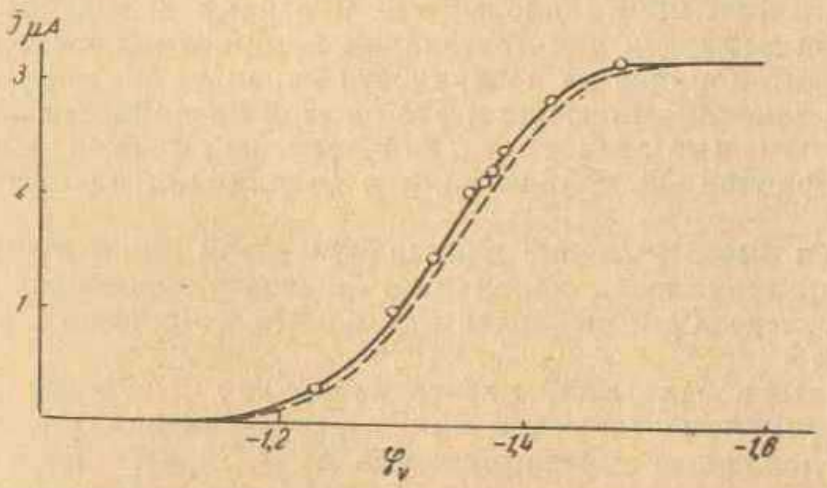

Рис. 4. Кривые концентрационной поляризации в растворе $3{,}9 \cdot 10^{-4}$ NHCl + 0,33 NKCl. Сплошная кривая — вычислено по уравнению (17), пунктирная кривая — вычислено по уравнению (18), кружки — экспериментальные данные

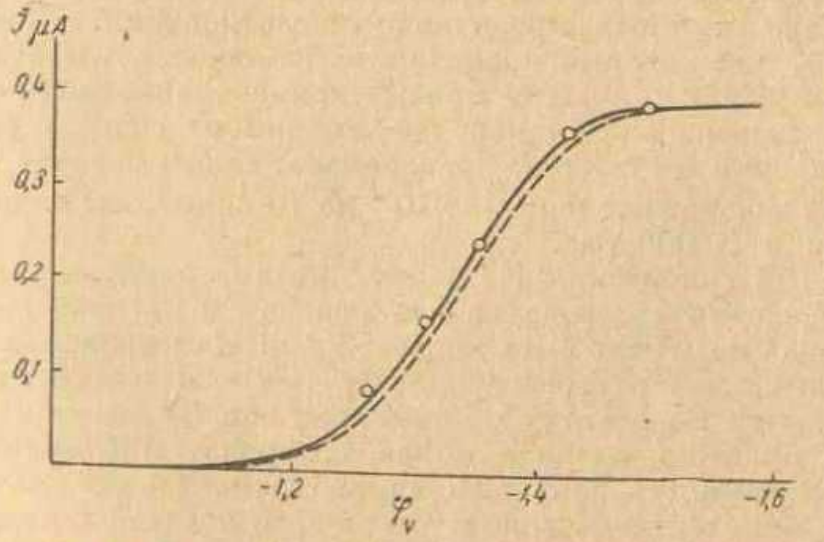

Рис. 5. Кривые концентрационной поляризации в растворе $0{,}48 \cdot 10^{-4}$ N HCl + 0,33 NKCl. Сплошная кривая — вычислено по уравнению (17), пунктирная кривая — вычислено по уравнению (18), кружки — экспериментальные данные

Результаты измерений и расчетов сопоставлены на рис. 4 и 5. Сплошной линией обозначена кривая концентрационной поляризации водорода на капельном электроде, пересчитанная указанным выше путем из уравнения приведенной кривой (17). Кружочками отмечены эксперименталь-

ные данные. Из рисунка видно, что вычисленная кривая концентрационной поляризации не только правильно передает общую форму экспериментальной кривой, но и по своему положению совпадает с опытными значениями потенциала поляризованного электрода. Сдвиг опытной кривой на 15—25 mV, наблюдавшийся при старом способе расчета, почти полностью устраняется при точном учете явления концентрационной поляризации для необратимого процесса выделения водорода на капельном электроде. Для сравнения на рис. 4 и 5 пунктиром изображена кривая концентрационной поляризации, вычисленная при предположении о постоянстве концентрации ионов у поверхности электрода за время жизни отдельной капли (уравнение (18)).

Обсуждение результатов

Совпадение опытных и вычисленных кривых зависимости тока разряда водорода на капельном ртутном электроде от потенциала указывает на то, что предпосылки, положенные в основу вывода уравнений для величины тока диффузии при протекании необратимой электрохимической реакции первого порядка на поверхности капельного электрода, правильно отражают явления, имеющие место на этой поверхности при выделении водорода. С помощью этих уравнений возможен точный количественный учет концентрационной поляризации и ее влияния на общую кинетику реакции.

Этот вывод имеет значение для практической полярографии, так как показывает применимость капельного ртутного электрода для количественного исследования необратимых электрохимических реакций первого порядка.

Проведенные в настоящей работе измерения позволяют одновременно проверить применимость уравнения перенапряжения (1), вытекающего из теории водородного перенапряжения А. Н. Фрумкина, в области низких концентраций ионов водорода. Эта проверка показывает, что закономерности, выраженные уравнением (1), остаются в силе во всей области концентраций, исследованной в работе. Числовые значения констант уравнения перенапряжения (см. уравнение (1′′)),найденные раньше для раствора 0,1 *N* HCl, сохраняют свою величину и для самых низких концентраций, при которых проводились исследования. Нижний предел концентраций, для которых проводились измерения, составлял, примерно, 10^{-5} экв/л (верхние участки кривых концентрационной поляризации).

Зависимость водородного перенапряжения от состава раствора, выраженная в теории Фрумкина, проверялась, таким образом, в интервале концентраций водородных ионов от 10^{-5} до 10^{-1} экв/л, т. е. при изменении концентрации в 10 000 раз.

Высказанный Гейровским [1] и другими авторами взгляд о различии кинетики выделения водорода на движущейся и на покоящейся поверхности электрода не может быть подтвержден. Как показывают результаты опыта, капельный ртутный электрод не вносит никаких специфических особенностей в кинетику протекающего на его поверхности электрохимического процесса разряда ионов водорода. Абсолютная величина константы уравнения перенапряжения сохраняет свое значение на капельном ртутном электроде даже в том случае, когда сказывается влияние концентрационной поляризации, осложняющее общую кинетику процесса выделения водорода.

В заключение выражаю глубокую благодарность А. Н. Фрумкину и З. А. Иофа за ценные указания и советы при выполнении настоящей работы.

Московский гос. университет
им. М. В. Ломоносова
Кафедра электрохимии
Москва

Поступила
5.III.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Herasymenko, Z. Elektrochemie, **34**, 129, 1928; J. Heyrovsky, Coll. Trav. Chim., **9**, 273, 1937.
2. З. Иофа и А. Колычев, Журн. физ. хим., **14**, 58, 1940.
3. J. Tomeš, Coll. Trav. Chim., **9**, 150, 1937.
4. D. Ilkovič, Coll. Trav. Chim., **6**, 498, 1934.
5. А. Фрумкин, Z. physik. Chemie, **A164**, 121, 1933.
6. А. Н. Фрумкин, Acta Physicochim. URSS, **18**, 23, 1943.
7. I. Novak, Coll. Trav. Chim., **9**, 207, 1937.
8. В. Багоцкий, ДАН СССР, **58**, 1387, 1947.
9. Кольтгоф и Лингейн, Успехи хим., **8**, 1652, 1939.