А. Н. ФРУМКИН, В. С. БАГОЦКИЙ
З. А. ИОФА, Б. Н. КАБАНОВ

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1952

А. Н. ФРУМКИН, В. С. БАГОЦКИЙ, З. А. ИОФА,
Б. Н. КАБАНОВ

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

*Допущено Министерством
высшего образования СССР
в качестве учебного пособия
для государственных университетов*

★

ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1 9 5 2

ПРЕДИСЛОВИЕ

Знакомство с теорией электродных процессов необходимо для понимания явлений, которые происходят при техническом электролизе, работе химических источников тока, электроосаждении металлов, коррозии и защите металлов и т. д., и может способствовать внедрению новых методов производства, усовершенствованию существующих и более быстрому разрешению многих вопросов, возникающих на практике.

Задачей настоящей книги является изложение этой теории в форме, доступной широкому кругу читателей. В основу ее лег курс лекций, читавшийся акад. А. Н. Фрумкиным в Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова. В процессе подготовки материала к печати он был значительно расширен и видоизменен. Однако сжатые рамки этой книги не позволили дать полное изложение затронутых в ней разделов электрохимической науки и особенно ее практических приложений. Главной своей задачей мы считали выяснение физических основ рассматриваемых процессов. Количество примеров из опытного материала и из техники, приводимых для иллюстрации теоретических закономерностей, поэтому невелико, и мы ограничились рассмотрением простейших.

Понимание механизма электродных процессов невозможно без углубленного изучения строения границы раздела металл/раствор, на которой они протекают. Мы считали поэтому необходимым предпослать настоящей книге краткое введение, содержащее сводку наиболее существенных результатов, полученных в этой области.

Ряд основных представлений современной электрохимической кинетики исторически развился на основе изучения явлений, сопровождающих электролитическое выделение водорода. Поэтому мы остановились на этой реакции значительно подробнее, чем на других электрохимических процессах.

Необходимо подчеркнуть, что многие вопросы теоретической электрохимии являются в настоящее время еще спорными и по ним не существует единой точки зрения среди советских электрохимиков. Мы старались изложить в первую очередь те теоретические представления, которые ка-

жутся нам наиболее обоснованными данными опыта, сознавая, однако, что окончательное решение спорных вопросов потребует как дальнейшей экспериментальной работы, так и дискуссионного обсуждения полученных результатов.

Введение и главы V, VI, и VII написаны А. Н. Фрумкиным и Б. Н. Кабановым. Остальные главы написаны А. Н. Фрумкиным, В. С. Багоцким и З. А. Иофа.

Выражаем благодарность коллективам сотрудников кафедры электрохимии Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова и отдела электрохимии Института физической химии АН СССР, принявшим участие в обсуждении этой книги.

Введение

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НА ГРАНИЦЕ МЕЖДУ МЕТАЛЛАМИ И РАСТВОРАМИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

§ 1. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ ПРИ СОПРИКОСНОВЕНИИ МЕТАЛЛА С РАСТВОРОМ

Электрохимические процессы, т. е. процессы, при которых металлы или другие проводники первого рода отдают реагирующим частицам (молекулам или ионам) электроны* или принимают их от последних, протекают в пределах тонкого поверхностного слоя на границе между электродом и раствором. Для того чтобы понять механизм электрохимических процессов, необходимо иметь представление о строении этого поверхностного слоя. Этому вопросу посвящено введение в настоящую книгу.

На границе между электродом и раствором электролита существует двойной электрический слой, образованный электрическими зарядами, находящимися на металле, и ионами противоположного знака, расположенными в растворе у поверхности металла.

Двойной электрический слой возникает при соприкосновении металла с раствором, если ионы раствора отдают свои заряды металлу или же металл посылает ионы в раствор. Так, например, при соприкосновении серебра с раствором азотнокислого серебра, в зависимости от его концентрации, ионы Ag^+ раствора могут или переходить на металлическое серебро, сообщая ему положительный заряд, или, наоборот, образовываться за счет металла, который при этом заряжается отрицательно.

В случае соприкосновения раствора соляной кислоты с железом на его поверхности могут разряжаться ионы водорода, отдавая свой положительный заряд металлу, и возникать ионы Fe^{++}. Так как последние несут положительный заряд, то при их образовании металл заряжается отрицательно. Возникновение зарядов может происходить также за счет ионизации адсорбированных на поверхности металла газов, как, например, в случае платины в атмосфере водорода.

---

* В дальнейшем вместо «металл отдает электроны» мы будем также говорить «металл приобретает положительный заряд».

Предположим, что при соприкосновении металла с раствором преимущественно происходит отдача зарядов металлу положительными ионами, например, на серебре осаждаются ионы серебра. Как будет показано в дальнейшем, возникающий при этом положительный заряд поверхности задерживает реакцию, идущую в указанном направлении, и, напротив, ускоряет реакции, приводящие к отдаче поверхности отрицательного заряда. Вследствие этого увеличение положительного заряда поверхности с течением времени замедляется, и, наконец, на границе металл/раствор устанавливается некоторое стационарное состояние с определенным значением плотности электрического заряда поверхности.

Заряды поверхности притягивают из раствора ионы противоположного знака и отталкивают одноименно заряженные ионы. Таким образом, в прилегающем к электроду слое раствора появляется избыток ионов со знаком заряда, противоположным знаку заряда поверхности металла. Этот слой вместе с заряженной поверхностью металла образует двойной электрический слой на границе металл/раствор. В связи с присутствием свободных зарядов в пределах двойного слоя значение электростатического потенциала в нем не постоянно, а изменяется от точки к точке. Возникновение этого слоя приводит, таким образом, к установлению некоторой разности потенциалов между металлом и раствором. В этой главе мы не будем рассматривать вопроса о связи между значением этой разности потенциалов, составом исходного раствора и природой протекающих реакций, к которому мы вернемся впоследствии. Напомним только, что в случае обратимых электродов, когда между электродом и раствором устанавливается равновесие (как это имеет место, например, при погружении ряда металлов—серебра, ртути, кадмия и др.—в растворы, содержащие их ионы), соотношение между величиной разности потенциалов и составом раствора может быть установлено на основании термодинамических соображений. В указанном простейшем случае величина разности потенциалов φ между металлом и раствором определяется соотношением

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}, \qquad (1)$$

где n и $a_{Me^{n+}}$ —валентность и активность ионов металла Me^{n+} в растворе, φ^0—нормальный потенциал электрода, т. е. значение φ при $a_{Me^{n+}}$, равном единице, R—газовая постоянная, T—абсолютная температура, F—число Фарадея*. Подобные же соотношения могут быть выведены и для других случаев равновесия между металлом и раствором; они приводятся в руководствах по физической химии**. В дальнейшем мы будем предполагать их известными***.

Мы вкратце рассмотрели, как возникает двойной слой на границе

* Здесь, как и в дальнейшем, говоря о разности потенциалов между двумя фазами, если не сделано специальных оговорок, мы будем подразумевать разность потенциалов, измеренную при помощи какого-либо вспомогательного, например, каломельного или водородного электрода. Количественное определение абсолютной величины разности потенциалов между металлом и раствором, представляющее значительный теоретический интерес, в настоящее время еще не может быть доведено до конца, в первую очередь из-за недостаточности наших сведений о распределении потенциала в поверхностном слое самого металла. См. также § 6.

** См., например, А. И. Бродский, Физическая химия, ГНТИ химической литературы, 1948.

*** В разбавленных растворах величину активности в уравнении (1) можно заменить на концентрацию. В этом случае уравнение (1) обычно именуется формулой Нернста. Аналогичное соотношение было независимо выведено В. Тюриным для амальгамных цепей.

металл/раствор, если на этой границе могут протекать электрохимические реакции. Последние, однако, не всегда имеют место. Так, например, на свежей поверхности ртути в растворе хлористого калия, из которого тщательно удален кислород и другие окислители, электрохимические реакции исключены. Казалось бы, здесь возможна одна из следующих двух реакций: переход ионов ртути в раствор $2Hg \rightarrow Hg_2^{++} + 2e$ (при этом металл заряжался бы отрицательно) или переход ионов калия в атомы калия, растворенные в ртути в виде амальгамы калия $K^+ + e \rightarrow K_{ам}$ (с появлением положительного заряда на поверхности).

На самом деле, однако, ионизация относительно благородного металла—ртути—может идти с измеримой скоростью только при большом положительном заряде поверхности, в то время как разряд иона калия возможен только при большом отрицательном заряде. Таким образом, на незаряженной поверхности ртути указанные реакции не могут протекать самопроизвольно (т. е. без притока зарядов извне), в размерах, которые привели бы к возникновению измеримой плотности заряда; по этой причине при соприкосновении ртути с раствором хлористого калия, освобожденным от кислорода, двойной слой не возникает.

С другой стороны, благодаря отсутствию перехода ионов из одной фазы в другую, на такой поверхности ртути можно легко реализовать в широких пределах любое значение плотности заряда, а следовательно, и любое значение разности потенциалов, если сообщить поверхности ртути заряд от внешнего источника тока. Такие электроды часто называются идеально поляризуемыми. Потенциал идеально поляризуемого электрода непрерывно сдвигается при пропускании электричества, и такой электрод, очевидно, не может быть использован в источнике тока, но возможность изменять плотность заряда на поверхности в широких пределах делает идеально поляризуемые электроды особенно пригодными для изучения строения поверхностного слоя. Нужно, однако, помнить, что если значения плотности заряда и разности потенциалов выходят при данном составе раствора из определенных границ, то свойства идеальной поляризуемости теряются и на электроде становится возможным протекание разнообразных электрохимических реакций; так, на ртутном электроде в растворе хлористого калия при достаточно положительном потенциале происходит ионизация ртути, а при достаточно отрицательном—разряжаются ионы калия или водорода*.

§ 2. ПЛОТНЫЙ И ДИФФУЗНЫЙ ДВОЙНОЙ СЛОЙ[1]

В простейшем случае, если учитывать только электростатические силы, действующие между заряженной поверхностью и ионами раствора, можно представить себе, что поверхность металла притягивает из раствора эквивалентное по числу зарядов количество ионов с зарядами, противоположными по знаку заряду поверхности. Эти ионы располагаются вдоль поверхности, приближаясь вплотную к ней; образующийся двойной слой можно уподобить плоскому конденсатору, расстояние между обкладками которого определяется радиусом ионов d. Распределение потенциала в таком двойном слое изображено на рис. 1.

Такая упрощенная картина двойного слоя, которая была предложена Гельмгольцем, справедлива только в отдельных случаях, например, при достаточной концентрации растворов электролитов и при больших вели-

* О возникновении двойного слоя см. также [1,2].

чинах плотности заряда. В действительности в большинстве случаев двойной слой имеет более сложное строение. Под действием беспорядочного молекулярного движения ионы стремятся равномерно распределиться в растворе. В результате молекулярного движения, с одной стороны, и электростатического взаимодействия ионов с заряженной поверхностью металла—с другой, ионная обкладка двойного слоя приобретает диффузное строение, т. е. создается распределение ионов, при котором концентрация одних ионов (со знаком заряда, противоположным знаку заряда металла) возрастает по мере приближения к поверхности, а концентрация ионов другого знака убывает (рис. 2). В разбавленных растворах средняя толщина такой диффузной обкладки двойного слоя может быть относительно велика, достигая микрона в совершенно чистой воде (т. е. в воде, содержащей только ионы H^+ и OH^-, возникающие от диссоциации ее

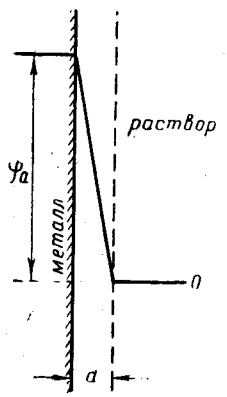


Рис. 1. Распределение потенциала в плотном двойном слое при положительно заряженной поверхности металла; d—толщина двойного слоя, φ_a—разность потенциалов между металлом и раствором

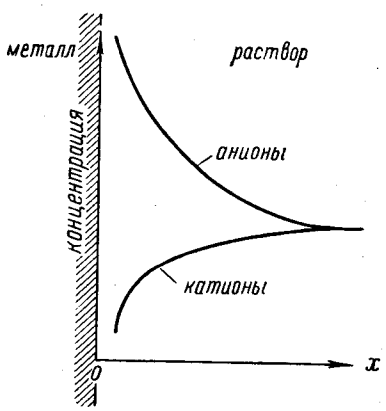


Рис. 2. Зависимость концентрации катионов и анионов от расстояния в случае положительно заряженной поверхности электрода

молекул). В более концентрированных растворах эта толщина значительно меньше и измеряется десятками или даже единицами ангстремов.

В общем случае ионную обкладку двойного слоя можно условно разделить на две части. Первая часть образована ионами, практически вплотную притянутыми к поверхности металла («плотный», или «гельмгольцевский», слой). Вторая часть—диффузный слой—образована ионами, находящимися в данный момент на расстояниях от поверхности, сравнимых по величине с радиусом иона или превышающих его.

Заметим, что заряды в разных частях двойного слоя не фиксированы на месте, и величина эффективного заряда в данном участке двойного слоя, определяемая избытком зарядов положительных ионов над зарядами отрицательных, имеет статистическую природу.

Специфическая адсорбция ионов, атомов и молекул (т. е. адсорбция, вызванная действием химических сил и накладывающаяся на чисто электростатическое притяжение или отталкивание (см. § 7)), может еще больше усложнять строение двойного слоя.

Остановимся сначала подробнее на свойствах плотного слоя. Как уже было указано, он может быть уподоблен плоскому конденсатору, одной обкладкой которого является поверхность металла, другой—слой ионов, притянутых к поверхности электрическими зарядами металла так, что центры этих ионов в данный момент находятся от поверхности металла на расстоянии эффективного ионного радиуса (рис. 3). Кроме электростатических сил, ионы могут притягиваться к поверхности электрода специфическими адсорбционными силами; в других случаях последние, напротив, отталкивают ионы от поверхности (отрицательная адсорбция), т. е. ослабляют действие электростатических сил.

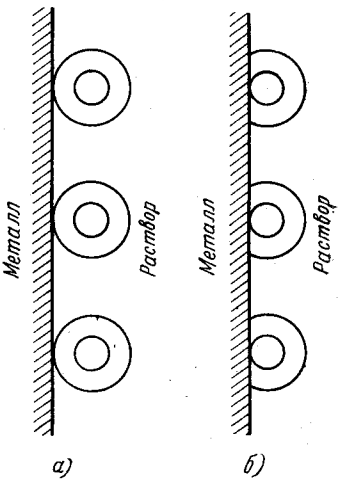


Рис. 3. Положение сольватированных ионов у заряженной поверхности электрода; *а*) ионы с недеформированной сольватной оболочкой, *б*) приближение ионов к поверхности, связанное с деформацией сольватной оболочки

К плотному двойному слою можно применить уравнение, связывающее заряд плоского конденсатора с разностью потенциалов между его обкладками:

$$C = \frac{\varepsilon}{\varphi_a} = \frac{D}{4\pi d}, \qquad (2)$$

где C—емкость слоя на 1 см^2 поверхности, ε—плотность заряда на поверхности металла, φ_a—разность потенциалов между металлом и раствором*, которую мы будем считать положительной, если металл несет положительный заряд, D—диэлектрическая постоянная среды между обкладками конденсатора, d—расстояние между обкладками, т. е. между поверхностью металла и центрами ионов. При практическом использовании уравнения (2) нужно иметь в виду, что величина C обычно выражается не в электростатических единицах, а в микрофарадах (μF) на 1 *см*^{2}. Так как микрофарада равна $9 \cdot 10^5$ электростатических единиц, то для того чтобы получить C в μF на *см*^{2}, если d выражено в *см*, правую часть уравнения (2) нужно разделить на $9 \cdot 10^5$:

$$C = \frac{1}{9 \cdot 10^5} \frac{D}{4\pi d} \ \mu F/см^2. \qquad (2a)$$

Как будет показано дальше, величина C может быть найдена из опыта. Для ртутного электрода при отрицательном заряде поверхности, т. е. в том случае, когда ионная обкладка образована катионами, C равно 18 μF/*см*^{2}. При положительном заряде поверхности, т. е. при наличии анионов в двойном слое, наименьшее значение C примерно в два раза больше. Таким образом, имеется существенное различие между поведением катионов и анионов вблизи поверхности.

Различие это может быть объяснено следующим образом. В растворе как катионы, так и анионы сольватированы, т. е. связаны с молекулами растворителя, в частности, в водных растворах — с молекулами воды (гидратная оболочка). Если бы гидратная оболочка не деформировалась при приближении ионов к поверхности электрода, то минимальное расстояние между центром иона и поверхностью электрода равнялось бы сумме радиуса негидратированного иона и толщины гидратной оболочки

* Точнее эта величина будет определена в следующем параграфе.

(рис. 3а). Сравнение поведения катионов и анионов, сопоставление значений емкости двойного слоя, полученных в различных растворителях*, и ряд других соображений приводят нас, однако, к выводу, что вблизи поверхности электрода происходит значительная деформация гидратной оболочки, так что реальная картина строения плотного двойного слоя соответствует в значительно большей мере рис. 3*б*, чем рис. 3*а*[7]. Деформация гидратной оболочки, повидимому, сильнее выражена в случае анионов, для которых (по крайней мере для одновалентных) энергия гидратации меньше, чем для катионов. Большее приближение анионов к поверхности электрода облегчается также тем обстоятельством, что, как будет видно из дальнейшего, между анионами и поверхностью электрода во многих случаях существуют специфические адсорбционные силы, не наблюдающиеся в случае катионов. Взаимодействие аниона с поверхностью электрода приводит, кроме того, к смещению заряда в самом ионе, к его поляризации, особенно сильно проявляющейся при положительном заряде поверхности. В результате этого эффективная толщина двойного слоя становится меньше радиуса иона. Соответственно емкость двойного слоя, рассматриваемого как конденсатор, сильно возрастает. При очень больших отрицательных зарядах поверхности такое возрастание емкости, хотя и в меньшей степени, наблюдается и в случае слоя из катионов.

Если сделать определенное предположение о величине d, то из уравнения (2) можно вычислить значение диэлектрической постоянной D. Радиус, например, негидратированного иона K^+ равен $1{,}33 \cdot 10^{-8}$ *см*, таким образом, величина d, вероятно, близка к $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ *см*. Если подставить это значение в уравнение (2), то из опытной величины $C = 18\ \mu F/см^2$ можно найти, что диэлектрическая постоянная плотной части двойного слоя равна примерно 3 единицам. Такая малая величина объясняется ориентирующим действием электрического поля ионов двойного слоя на находящиеся поблизости дипольные молекулы воды (напомним, что обычное значение диэлектрической постоянной для воды вне поверхностного слоя равно 81 при температуре 18° С). Вычисление значения диэлектрической постоянной в двойном слое из значений емкости C требует определенных допущений о величине d, которые не очень надежны, так что при электрохимических расчетах, основанных на теории двойного слоя, нужно использовать не значение D, а экспериментально определяемую величину емкости.

Строение двойного слоя, изображенное на рис. 3, является предельным случаем. В действительности, как сказано выше, не все ионы двойного слоя находятся в непосредственной близости к поверхности металла. В той или другой степени, вследствие теплового движения, ионы в ионной обкладке двойного слоя распределяются диффузно. При небольшой плотности заряда в случае разбавленных растворов практически вся ионная обкладка двойного слоя диффузна (см. рис. 4*а*). Напротив, при более высоких концентрациях значительная часть ионов двойного слоя находится весьма близко к поверхности, и строение двойного слоя приближается к описанному выше (рис. 4 *б*).

Весьма вероятно, что при движении жидкости относительно твердого тела ионы, непосредственно прилегающие к его поверхности, остаются с ним неразрывно связанными, в то время как диффузно распределенные ионы в той или другой мере увлекаются жидкостью. Степень диффузности двойного слоя имеет поэтому большое значение для так называемых элект-

---

* Величина емкости двойного слоя изменяется при замене воды другими растворителями, однако изменения ее значительно меньше, чем изменения диэлектрической постоянной.

рокинетических явлений. Электрокинетическими называются явления движения, возникающие на границе твердое тело/раствор при наложении электрического поля, например, движение твердых частиц в растворе (катафорез) или движение раствора относительно стенок твердых тел (электроосмос). Такие явления были открыты и впервые описаны в 1807 г. Ф. Ф. Рейссом в Москве. В элементарной теории электрокинетических явлений, которая излагается в большинстве учебников коллоидной и физической химии [3], доказывается, что из величины скорости движения частицы в электрическом поле v можно вычислить скачок потен-

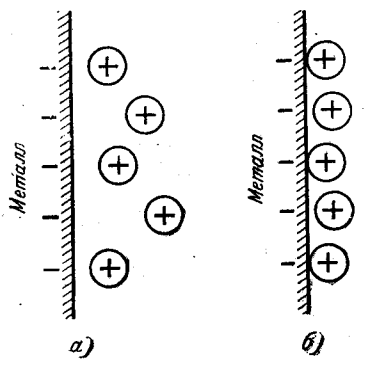


Рис. 4. Распределение избыточных катионов у отрицательно заряженной поверхности металла при низких (*а*) и при более высоких (*б*) концентрациях раствора

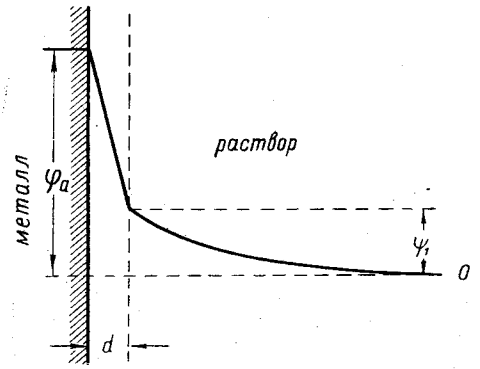


Рис. 5. Распределение потенциала в плотной и диффузной частях двойного слоя; φ_a—разность потенциалов между металлом и раствором, ψ_1—среднее значение потенциала на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности металла

циала в диффузном слое, который обычно обозначается буквой ζ (электрокинетический, или «дзета»-потенциал):

$$\zeta = \frac{4\pi\eta v}{DE}, \qquad (3)$$

где η—вязкость жидкости, E—напряженность электрического поля.

Как будет видно из дальнейшего, величина падения потенциала в диффузном слое имеет большое значение и для механизма электрохимических процессов. Мы обозначим ее через ψ_1, понимая, таким образом, под ψ_1 среднее значение потенциала в растворе на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности металла d (рис. 5). Учитывая, что это расстояние, повидимому, различно для катионов и анионов, можно было бы ввести соответственно два значения ψ_1. Мы, однако, этого не будем делать, чтобы чрезмерно не осложнять картину.

По смыслу вывода уравнения (3) ζ обозначает величину потенциала на таком расстоянии от поверхности электрода, при котором начинается движение жидкости относительно твердого тела. В достаточно разбавленных растворах, в которых потенциал в пределах диффузного слоя медленно изменяется с увеличением расстояния от поверхности, величина ψ_1, вероятно, может быть отождествлена с ζ. При более высоких концентрациях, когда скопление ионов вблизи поверхности значительно и потенциал быстро изменяется с расстоянием, такое отождествление было бы неправильным. Условия движения жидкости на молекулярных расстояниях от поверхности неизвестны; в частности, неясно, какое значение

нужно приписать величине вязкости. Последняя, как показали работы Б. В. Дерягина [4], вблизи поверхности раздела может заметно отличаться от обычного объемного значения вязкости. Поэтому физический смысл величины ζ, вычисляемой по формуле (3), в этом случае делается несколько неопределенным, и для интересующей нас величины падения потенциала в диффузном слое целесообразно ввести другое обозначение (ψ_1).

В следующем параграфе мы вкратце рассмотрим количественную теорию двойного слоя с учетом его диффузного строения.

§ 3. УРАВНЕНИЯ ДВОЙНОГО СЛОЯ

Первое количественное выражение для зависимости плотности заряда от концентрации ионов в растворе c и от потенциала электрода при диффузном строении двойного слоя было дано Гуи [5]. Впоследствии аналогичный метод расчета был применен Дебаем в теории сильных электролитов. Штерн [5] указал на то, что в теории двойного слоя нельзя пользоваться представлением о точечных зарядах, а необходимо учитывать радиус ионов. Так как центр иона не может подойти ближе, чем на расстояние радиуса к поверхности электрода*, то при любых условиях в двойном слое вблизи поверхности имеется область толщиной d, в которой нет зарядов; как следует из законов электростатики, в такой области потенциал изменяется линейно с расстоянием, т. е. градиент электрического потенциала имеет постоянную величину (рис. 5). Начиная с расстояния d, в растворе уже имеются заряды.

Уравнение двойного слоя, выведенное в этих предположениях с учетом электростатического взаимодействия между ионами и заряженной поверхностью электрода и теплового движения ионов, может быть представлено в виде:

$$\varepsilon = C(\varphi_a - \psi_1) = \pm \sqrt{\frac{DRT}{2\pi}} \sqrt{\sum_i \left(e^{-\frac{n_i F \psi_1}{RT}} - 1\right) c_i}. \qquad (4)$$

Входящие в это уравнение величины имеют следующие значения: ε—плотность заряда на поверхности металла**, C—емкость конденсатора, образованного поверхностью металла и плоскостью, проходящей на расстоянии d от него, рассчитанная на 1 $см^2$, φ_a—потенциал непосредственно у поверхности электрода, отнесенный к потенциалу в середине раствора, условно принимаемому равным нулю. Чтобы определить φ_a из значения потенциала электрода φ, измеренного относительно произвольного электрода сравнения, нужно из φ вычесть $\varphi_н$—величину потенциала электрода при плотности заряда ε, равной нулю, измеренного относительно того же электрода сравнения. Далее, ψ_1—потенциал на расстоянии d (т. е. в плоскости, проходящей через центры ионов первого слоя), отнесенный к потенциалу в середине раствора, n_i и c_i—валентность и концентрация ионов сорта i, D—диэлектрическая постоянная раствора. В случае диффузного двойного слоя, толщина которого заметно превышает молекулярные размеры, величину D в разбавленных растворах мы будем считать равной нормальному значению диэлектрической постоянной воды, т. е. $D=81$. Последнее допущение является приближенным.

---

* При этом принимается, что ион можно рассматривать как заряженный шар и считать его заряд эквивалентным точечному заряду, помещенному в центре шара.

** По условию электронейтральности заряд поверхности металла равен по абсолютной величине заряду ионной части двойного слоя и обратен ему по знаку.

Уравнение (4) выведено в предположении применимости законов идеальных растворов к ионам в объеме раствора и в двойном слое. Приведем в кратком виде вывод этого уравнения для простейшего случая одно-одновалентного электролита.

Левая часть уравнения (4) выражает плотность заряда металлической обкладки двойного слоя ε через емкость плоского конденсатора C (см. уравнение (2)) и скачок потенциала в нем $\varphi_a - \psi_1$. Это выражение справедливо независимо от того, находятся ли все заряды ионной обкладки двойного слоя в плоскости, в которой потенциал равен ψ_1, или они частично (или полностью) расположены за этой плоскостью*.

Правая часть уравнения (4) выражает суммарную плотность зарядов ионной части двойного слоя.

Действительно, обозначим через ψ переменное значение потенциала в диффузном ионном слое, зависящее от расстояния от электрода. По закону Больцмана**, концентрация катионов в этой области равна

$$c_+ = c\, e^{-\frac{\psi F}{RT}}, \tag{5}$$

а концентрация анионов:

$$c_- = c\, e^{\frac{\psi F}{RT}}, \tag{5а}$$

где c—концентрация электролита в растворе, выраженная в грамм-ионах на 1 $см^3$. Объемная плотность зарядов ρ равна:

$$\rho = F(c_+ - c_-) = Fc\left(e^{-\frac{\psi F}{RT}} - e^{\frac{\psi F}{RT}}\right). \tag{6}$$

Из законов электростатики вытекает, что между объемной плотностью электричества и потенциалом ψ существует следующая зависимость (уравнение Пуассона)

$$-\frac{4\pi\rho}{D} = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}, \tag{7}$$

где x—расстояние от поверхности электрода***.

---

* Последнее непосредственно следует из соотношения между плотностью заряда на поверхности металлического проводника ε и градиентом потенциала ψ вблизи поверхности металла, известного из электростатики:

$$\varepsilon = -\frac{D}{4\pi}\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{x=0}.$$

Так как в пределах плотной части двойного слоя зависимость между ψ и x линейная, то

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{\psi_1 - \varphi_a}{d},$$

и, следовательно,

$$\varepsilon = \frac{D}{4\pi d}(\varphi - \psi_1) = C(\varphi_a - \psi_1).$$

** См., например, А. И. Бродский. Физическая химия, ГНТИ химической литературы, т. I, 1948, стр. 455.

*** См., например, И. Е. Тамм, Основы теории электричества, 1949, стр. 56. При применении уравнения Пуассона мы считаем, что ψ зависит только от x, т. е. что можно, пренебрегая прерывистым расположением зарядов двойного слоя, усреднить значение потенциала в плоскости, параллельной поверхности электрода. До сих пор еще не удавалось построить количественную теорию двойного слоя, учитывающую дискретное строение его ионной обкладки [6].

Интегрируя уравнение (7) между пределами d и ∞, получаем:

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{x=\infty} - \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{x=d} = -\frac{4\pi}{D}\int_d^\infty \rho\, dx\,, \tag{8}$$

и, так как при $x \to \infty$ $\psi = 0$ и $\frac{\partial\psi}{\partial x} = 0$, а суммарный заряд в растворе $\int_d^\infty \rho \cdot dx$ равен заряду поверхности металла ε с обратным знаком, то

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{x=d} = -\frac{4\pi\varepsilon}{D}\,. \tag{8a}$$

Сопоставляя (6) и (7), получаем:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi Fc}{D}\left(e^{-\frac{\psi F}{RT}} - e^{\frac{\psi F}{RT}}\right). \tag{9}$$

Интегрируя уравнение (9) в пределах от d до ∞ и учитывая, что при $x=d$, $\psi=\psi_1$, находим:

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2_{x=\infty} - \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2_{x=d} = +\frac{8\pi cRT}{D}\left| e^{-\frac{\psi F}{RT}} + e^{\frac{\psi F}{RT}}\right|^{x=\infty}_{x=d}$$

или

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2_{x=d} = +\frac{8\pi cRT}{D}\left(e^{-\frac{\psi_1 F}{RT}} + e^{\frac{\psi_1 F}{RT}} - 2\right). \tag{9a}$$

Из (8а) и (9а) следует после извлечения корня квадратного из правой и левой частей уравнения (9а):

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{DRTc}{2\pi}}\left(e^{\frac{\psi_1 F}{2RT}} - e^{-\frac{\psi_1 F}{2RT}}\right). \tag{10}$$

Знак после извлечения корня нужно выбрать в соответствии с условием $\varepsilon > 0$ при $\psi_1 > 0$.

С другой стороны, как было сказано выше, $\varepsilon = C\,(\varphi_a - \psi_1)$; отсюда следует:

$$\varepsilon = C\,(\varphi_a - \psi_1) = \sqrt{\frac{DRTc}{2\pi}}\left(e^{\frac{\psi_1 F}{2RT}} - e^{-\frac{\psi_1 F}{2RT}}\right). \tag{11}$$

Уравнение (11) является частным случаем уравнения (4) для раствора одно-одновалентного электролита.

При выводе уравнения (4) не учитывалась специфическая, т. е. не обусловленная чисто электростатическими силами адсорбция ионов (см. § 7). Попытку учесть специфическую адсорбцию ионов сделал Штерн [5]. Так как силы, определяющие специфическую адсорбцию, очень быстро убывают с расстоянием, то можно принять, что силы эти действуют только на ионы, непосредственно соприкасающиеся с поверхностью металла. Для этих ионов в теории Штерна вводится значение адсорбционного потенциала, не зависящего от электрического поля: Φ_+ для катионов и Φ_- — для анионов. Эти величины Φ_+ и Φ_- выражают изменение потенциальной энергии при переносе моля вещества из середины раствора на поверхность при $\psi_1 = 0$.

Полное значение изменения потенциальной энергии при адсорбции, учитывающее и действие электрического поля, равно $\Phi_+ + \psi_1 nF$ для катиона и $\Phi_- - \psi_1 nF$ для аниона. При помощи этих величин можно вычислить количества катионов и анионов, адсорбированных на поверхности,

аналогично тому, как это делается в теории адсорбции газов при выводе адсорбционной формулы Лэнгмюра, т. е. принимая, что на поверхности имеется определенное число мест, которые заполняются адсорбированными катионами и анионами в соответствии с указанными значениями изменения потенциальной энергии при адсорбции.

Однако, как показывает опытное определение величины заряда поверхности, практически заполнение поверхности ионами в двойном слое обычно невелико. Для случая малого заполнения уравнение Штерна можно представить в следующем простом виде (для одно-одновалентного электролита):

$$\varepsilon = C(\varphi_a - \psi_1) = -\varepsilon_1 - \varepsilon_2, \tag{12}$$

$$\varepsilon_1 = 2Fcd\left(e^{-\frac{\Phi_+ + \psi_1 F}{RT}} - e^{-\frac{\Phi_- - \psi_1 F}{RT}}\right), \tag{13}$$

$$\varepsilon_2 = +\sqrt{\frac{DRTc}{2\pi}}\left(e^{-\frac{\psi_1 F}{2RT}} - e^{\frac{\psi_1 F}{2RT}}\right), \tag{14}$$

где ε_1—заряд адсорбированных ионов и ε_2—заряд ионов в диффузном слое. Величина ε_1, как видно из уравнения (13), равняется разности зарядов адсорбированных катионов и анионов. Действительно, объемные концентрации их в поверхностном слое по формуле Больцмана равны соответственно

$$c_+ = c\,e^{-\frac{\Phi_+ + \psi_1 F}{RT}} \text{ и } c_- = c\,e^{-\frac{\Phi_- - \psi_1 F}{RT}},$$

откуда, принимая, что толщина адсорбционного слоя равна $2d$, нетрудно получить уравнение (13). Заряд диффузного слоя вычисляется в соответствии с уравнением (10).

Как видно из уравнения (12), величина заряда ионной обкладки, по теории Штерна, состоит из двух слагаемых, из которых одно выражает заряд адсорбированных ионов, а другое—заряд ионов, притянутых только электростатическими силами. Такое разделение целесообразно в случае наличия значительных адсорбционных сил (большие отрицательные величины Φ_+ и Φ_-). Однако при отсутствии адсорбционных сил, т. е. при $\Phi_+ = \Phi_- = 0$ выражение для ε_1 не обращается в нуль, хотя в данном случае физический смысл выделения в отдельное слагаемое величины зарядов ионов, непосредственно соприкасающихся с поверхностью электрода, представляется неясным, поскольку заряды всех ионов уже учитываются в выражении для ε_2; в этом случае более обоснованным является применение уравнения (11) вместо уравнения (12).

Использование уравнений Штерна при наличии специфической адсорбции ионов затрудняется тем обстоятельством, что в эту теорию входит только одно значение емкости плотного слоя, между тем, как уже было указано, емкости его в присутствии катионов и анионов существенно различны. Было сделано несколько попыток внести улучшения в теорию двойного слоя, устраняющие этот недостаток, например, учесть, что центры анионов могут подойти на более близкое расстояние к поверхности электрода, чем центры катионов [7].

Укажем на некоторые следствия, вытекающие из уравнения (11). Для этого уравнение (11) удобнее переписать в таком виде:

$$\varphi_a = \psi_1 + \frac{1}{C}\sqrt{\frac{DRTc}{2\pi}}\left(e^{\frac{\psi_1 F}{2RT}} - e^{-\frac{\psi_1 F}{2RT}}\right). \tag{11a}$$

Пусть величина ψ_1 будет мала по сравнению с $\frac{RT}{F}$ ($\frac{RT}{F} = 25$ *мв* при

18°), т. е. работа электрических сил при перенесении грамм-иона из раствора в двойной слой $\psi_1 F$ мала по сравнению с энергией теплового движения RT. Тогда, разлагая показательные функции в ряд и ограничиваясь двумя первыми членами разложения, выражение в скобках в правой части уравнения (11а) можно заменить на $\frac{\psi_1 F}{RT}$, откуда

$$\varphi_a = \psi_1 + \frac{1}{C}\sqrt{\frac{Dc}{2\pi RT}}\psi_1 F \qquad (15)$$

и

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{Dc}{2\pi RT}} F\psi_1 = \frac{D}{4\pi}\sqrt{\frac{8\pi c}{RTD}} F\psi_1. \qquad (16)$$

Если величина c достаточно мала, вторым членом в правой части уравнения (15) можно пренебречь по сравнению с первым, так что $\varphi_a \simeq \psi_1$ и

$$\varepsilon = \frac{D}{4\pi l}\varphi_a, \qquad (17)$$

где

$$l = \frac{1}{F}\sqrt{\frac{RTD}{8\pi c}}. \qquad (18)$$

Как видно из уравнения (17), величина l определяет толщину плоского конденсатора, эквивалентного по своей емкости диффузному двойному слою. Эта величина аналогична так называемой толщине ионной атмосферы, известной из теории сильных электролитов. Толщина диффузного слоя l изменяется обратно пропорционально квадратному корню из концентрации (уравнение 18). При возрастании температуры и диэлектрической постоянной диффузность двойного слоя увеличивается.

Если электролит не 1—1, а $n-n$-валентный (например, $MgSO_4$), то F надо заменить на nF, таким образом, толщина двойного слоя оказывается обратно пропорциональной валентности ионов. Вычисленная согласно уравнению (16) емкость диффузного двойного слоя в разбавленных растворах гораздо меньше емкости плотного слоя. Так, в 10^{-4} н. растворе одно-одновалентного электролита она равна всего 3 $\mu F/см^2$.

Если величина ψ_1 положительна и велика по сравнению с $\frac{RT}{F}$, а концентрация c не слишком мала, то в правой части уравнения (11а) наибольшее значение приобретает член, содержащий $e^{\frac{\psi_1 F}{2RT}}$, и уравнение (11а) можно заменить приближенным выражением

$$\varphi_a \simeq \frac{1}{C}\sqrt{\frac{DRTc}{2\pi}} e^{\frac{\psi_1 F}{2RT}}, \qquad (19)$$

$$\psi_1 \simeq \text{const} + \frac{2RT}{F}\ln\varphi_a - \frac{RT}{F}\ln c. \qquad (20)$$

В аналогичных условиях получаем для отрицательного ψ_1.

$$\psi_1 \simeq \text{const} - \frac{2RT}{F}\ln(-\varphi_a) + \frac{RT}{F}\ln c. \qquad (20а)$$

В то время как для малых значений ψ_1 и c $\psi_1 \simeq \varphi_a$, из уравнений (20) и (20а) следует, что при увеличении φ_a дальнейшее увеличение ψ_1 происходит очень медленно, по логарифмическому закону. Так, при увеличении φ_a от 0,2 $в$ до 1 $в$, т. е. на 0,8 $в$, ψ_1 увеличивается, согласно уравнению (20), только на 0,08 $в$. Поэтому для больших значений φ_a и не слишком малых c величина ψ_1 делается малой по сравнению с φ_a, и емкость двойного

слоя приближается к величине c, характерной для плотного, недиффузного слоя. Отсюда следует, что в разбавленных растворах должно происходить значительное возрастание величины емкости двойного слоя по мере увеличения $|\varphi_a|$.

Как видно из уравнений (20) и (20а), при увеличении концентрации абсолютное значение ψ_1 убывает по закону, подобному обычной формуле Нернста. Легко убедиться, наконец, что в рассматриваемом случае величина ψ_1 для n—n-валентного электролита при прочих равных условиях в n раз меньше, чем для одно-одновалентного. Расчет показывает, что в случае электролита с несимметричным строением решающее значение для стро-

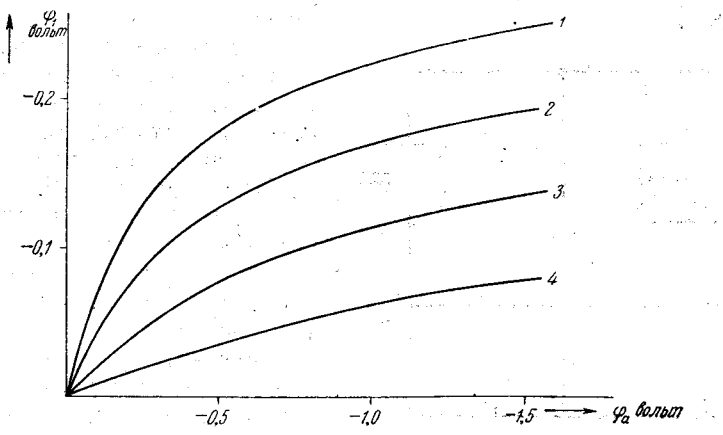


Рис. 6. Зависимость ψ_1 от φ_a в растворах одно-одновалентного электролита (при 20°С) при $C = 18\mu F/см^2$. Концентрация в молях на литр: 1—0,001; 2—0,01; 3—0,1; 4—1,0

ения диффузного двойного слоя имеет валентность иона со знаком заряда, противоположным знаку заряда поверхности.

Из изложенного видно, что при увеличении концентрации электролита величины скачка потенциала φ_a и валентности ионов строение двойного слоя делается менее диффузным и приближается к строению, отвечающему приближению ионов на минимальное возможное расстояние к поверхности электрода. При помощи уравнения (11), а в общем случае при помощи уравнения (4) можно всегда найти значение ψ_1, а следовательно, и ε в зависимости от φ_a, если известен состав раствора и величина C. Значения ψ_1 для одно-одновалентного электролита различной концентрации, вычисленные таким образом, приведены на рис. 6.

Мы вернемся в дальнейшем к рассмотрению тех осложнений, которые вносит в строение двойного слоя специфическая адсорбция ионов.

§ 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДВОЙНОГО СЛОЯ

В последние десятилетия был разработан ряд методов исследования двойного слоя, существенно обогативших наши сведения о нем [8]. Ведущая роль в этих работах принадлежит советским ученым.

Измерение емкости электрода переменным током. Наиболее точные данные о строении двойного слоя на границе металл/раствор получены из-

мерением емкости электрода. Принцип этого метода заключается в том, что поверхности металла и раствору сообщаются соответственно некоторые малые количества электричества ΔQ и $-\Delta Q$ и измеряется изменение потенциала электрода $\Delta\varphi$.

Для того чтобы полученная величина, рассчитанная на единицу поверхности электрода, выражала бы его емкость, необходимо, чтобы сообщенное количество электричества не тратилось на какую-либо электрохимическую реакцию, т. е. чтобы электрод обладал свойствами идеальной поляризуемости. Измерения такого рода могут производиться теми же способами, которые применяются для измерения емкости обычного конденсатора.

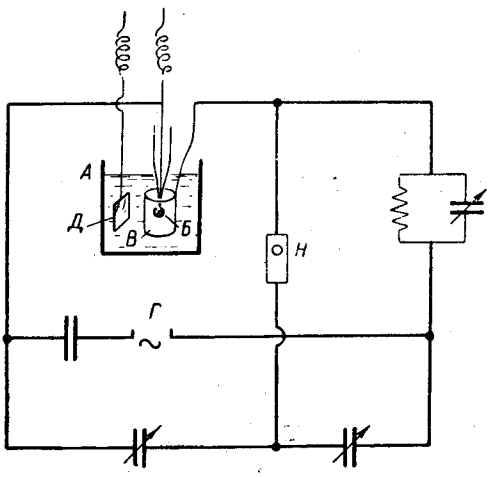


Рис. 7. Компенсационная схема измерения емкости двойного слоя электрода переменным током; *А*—электролитическая ячейка, *Б*—исследуемый электрод, *В*—вспомогательный электрод с большой поверхностью для пропускания через ячейку переменного тока, *Д*—вспомогательный электрод для поляризации электрода *Б* постоянным током, *Г*—генератор переменного тока, *Н*—нуль-инструмент для переменного тока (осциллограф)

Основные условия, которые должны быть выполнены при измерении емкости электрода переменным током, были впервые сформулированы уже в 1887 г. А. П. Соколовым [9].

А. П. Соколов предложил использовать для измерения емкости переменный ток высокой частоты с тем, чтобы заставить «вольтаметр заряжаться столь быстро, что за это время не успевают развиться в достаточной мере побочные процессы (абсорбция и конвекция) на электродах».

Принцип применения переменного тока заключается в том, что измеряют колебания потенциала при прохождении тока определенной силы или сравнивают их с колебаниями потенциала эталона сравнения определенной емкости. Одна из возможных компенсационных схем, применяемых для измерения емкости двойного слоя, изображена на рис. 7. Буквой *А* на рисунке обозначена ячейка, в которую помещен исследуемый электрод. Переменный ток пропускается через раствор между исследуемым электродом *Б* и вспомогательным электродом *В*. Колебания потенциала маленького исследуемого электрода велики по сравнению с колебаниями потенциала большого электрода. Поэтому измеряемая компенсационным способом величина емкости может с достаточной степенью точности считаться равной емкости исследуемого электрода. В качестве источника тока служит генератор переменного тока *Г*.

В зависимости от условий для таких измерений применяются различные частоты тока от 1 до 100 000 периодов в секунду. В качестве нулевого инструмента *Н* служит обычно чувствительный катодный осциллограф, иногда телефон с усилителем, при низких частотах—короткопериодный гальванометр.

Идеально поляризуемый электрод является предельным случаем, который осуществляется на практике только с известным приближением. Возможность протекания электрохимических реакций на поверхности

электрода обычно нельзя полностью исключить. Некоторая часть количества электричества, сообщаемого электроду для того, чтобы сдвинуть его потенциал, в действительности тратится не на заряжение электрода, а на электрохимическую реакцию. Электрод ведет себя в этом смысле, как конденсатор с утечкой, например, конденсатор, параллельно которому включено некоторое сопротивление R (рис. 8). Поэтому для того, чтобы достигнуть компенсации по схеме рис. 7, параллельно эталону емкости также нужно включить сопротивление. Существование такой утечки при измерениях с переменным током сказывается тем сильнее, чем ниже частота переменного тока. Включение сопротивления необходимо также для того, чтобы скомпенсировать омическое сопротивление электролита. При применении токов высокой частоты можно производить измерения емкости и при относительно больших величинах тока утечки, как это было отмечено еще А. П. Соколовым.

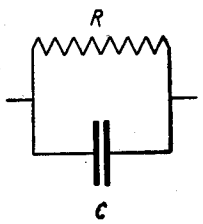


Рис. 8. Электрическая схема конденсатора с емкостью C и с утечкой через сопротивление R, эквивалентная электроду, на котором протекает электрохимическая реакция

Рассмотрим физический смысл значений емкости, определяемых на опыте при помощи переменного тока. Измеренная опытным путем величина емкости, очевидно, равна $\frac{\Delta Q}{\Delta \varphi}$; при пересчете на единицу поверхности электрода она равна $\frac{1}{S}\frac{\Delta Q}{\Delta \varphi} = \frac{\Delta \varepsilon}{\Delta \varphi}$ или, так как φ и φ_a отличаются только на постоянную величину, $\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta \varphi_a}$. Если амплитуда применяемого при измерении переменного тока достаточно мала (не превышает 10—15 *мв*), то можно приближенно считать $\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta \varphi_a} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi_a}$. Величину $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi_a}$ называют дифференциальной емкостью при данном значении потенциала φ_a

$$C_d = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi_a}. \qquad (21)$$

Если бы электрод обладал постоянной емкостью, не зависящей от его потенциала (т. е. если величина заряда была бы пропорциональной потенциалу $\varepsilon = C\varphi_a$), то измеренная величина дифференциальной емкости равнялась бы емкости электрода C (независимо от амплитуды применяемого при измерении тока).

Такая картина может приближенно иметь место в концентрированных растворах, в которых, как было сказано в § 3, двойной слой мало диффузен и приближается к типу плотного двойного слоя с постоянным расстоянием между обкладками и с постоянной емкостью. В других случаях, однако, двойной слой имеет диффузное строение, причем степень диффузности, а следовательно, и емкость зависят от потенциала электрода. Теоретическое значение дифференциальной емкости C_d может быть в этих случаях получено дифференцированием приведенных выше выражений для ε по φ_a.

При изучении строения двойного слоя иногда более удобно пользоваться значением интегральной емкости

$$C_i = \frac{\varepsilon}{\varphi_a}. \qquad (21a)$$

Величина C_i выражает емкость конденсатора, который при разности потенциалов между обкладками φ_a несет заряд, равный заряду двойного

слоя, и который, таким образом, можно считать эквивалентным двойному слою при данном потенциале φ_a. Между C_i и C_d существует очевидное соотношение

$$C_i = \frac{1}{\varphi_a} \int_0^{\varphi_a} C_d \, d\varphi. \qquad (22)$$

Как будет видно из дальнейшего, в некоторых случаях величины C_i и C_d могут сильно разниться между собой.

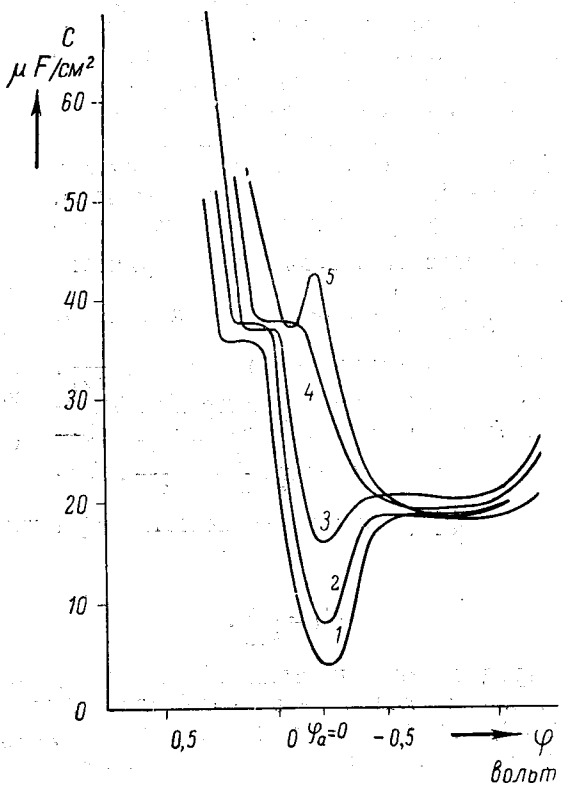


Рис. 9. Зависимость дифференциальной емкости ртутного электрода от потенциала для растворов KCl и HCl разных концентраций: *1*—0,0001 н. HCl; *2*—0,001 н. KCl; *3*—0,01 н. KCl; *4*—0,1 н. KCl; *5*—1 н. KCl. Потенциал измерен против нормального водородного электрода (н. в. э.)

Измерение емкости переменным током может быть использовано для проверки теории двойного слоя. На рис. 9 приведены кривые зависимости дифференциальной емкости ртутного электрода от потенциала для растворов KCl и HCl различных концентраций [10]. На оси абсцисс нанесены значения потенциала, измеренные относительно нормального водородного электрода. Потенциал «нулевой точки» ртути, в которой $\varepsilon=0$ и $\varphi_a=0$, в разбавленных растворах по этой шкале равен $\varphi_н = -0{,}2$ *в*.

Как видно, в согласии с выводами предыдущего параграфа, на кривых дифференциальной емкости при этом потенциале наблюдается мини-

мум, который тем сильнее выражен, чем ниже концентрация раствора; в точке нулевого заряда двойной слой имеет наиболее диффузное строение.

Из рис. 9 также видно, что емкость двойного слоя при положительном заряде поверхности (слева от нулевой точки) значительно выше, чем при отрицательном, и что она очень сильно возрастает при высоком положительном заряде поверхности (деформация анионов). Для сравнения на рис. 10 приведены кривые зависимости дифференциальной емкости от потенциала, вычисленные для растворов той же концентрации по уравнениям теории двойного слоя. При расчете значение емкости плотного слоя для положительно заряженной поверхности принималось равным 36 $\mu F/см^2$ (см. стр. 9) и для отрицательно заряженной 18 $\mu F/см^2$. Как видно, согласие между теорией и опытом в общем вполне удовлетворительное, так что можно считать, что изложенная выше теория двойного слоя построена на правильной основе. Заметим, что наблюденные минимальные значения емкости несколько выше теоретических.

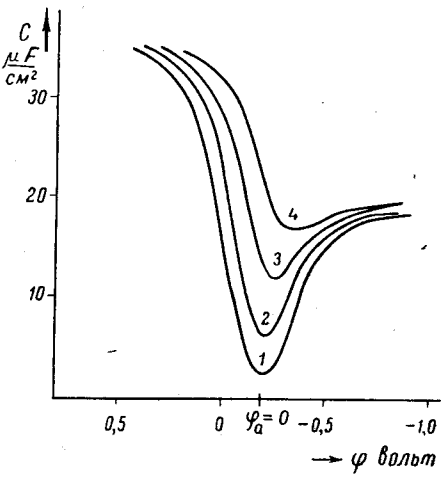


Рис. 10. Дифференциальная емкость, рассчитанная по уравнению двойного слоя для растворов одно-одновалентного электролита различных концентраций: *1*—0,0001 н.; *2*—0,001 н.; *3*—0,01 н.; *4*—0,1 н.

На рис. 11 приведены кривые дифференциальной емкости для ртутного электрода в нормальных растворах нескольких электролитов [7].

Так как величина емкости двойного слоя чрезвычайно чувствительна к адсорбции поверхностно-активных веществ, то наличие в растворе следов высокомолекулярных органических соединений, часто загрязняющих «химически чистые» реактивы, искажает результаты измерений, обычно уменьшая величину емкости. Поэтому при измерениях емкости двойного слоя должны приниматься специальные меры для очистки реактивов и поверхности металла. Несоблюдение этих мер предосторожности долгое время приводило к тому, что многими исследователями получались сильно заниженные значения емкости, не объяснимые с точки зрения теории двойного слоя. Правильные значения емкости были впервые получены М. А. Проскурниным [11].

Измерение заряда поверхности по току заряжения. Наиболее удобным способом непосредственного определения величины заряда поверхности является измерение количества электричества, которое необходимо сообщить границе раздела металл/раствор при ее образовании, чтобы создать на ней определенную разность потенциалов. При этом, как и в предыдущем случае, предполагается, что все количество электричества тратится на заряжение поверхности, иначе говоря, что электрод практически обладает свойствами идеальной поляризуемости. Для жидкого металла, например, ртути, метод этот легче всего осуществляется при помощи капельного электрода. Если ртуть течет в виде отдельных капель в раствор при постоянном потенциале φ и если поверхность капель, образующаяся в единицу времени, равна S, то через систему должно проходить εS кулонов в секунду. Таким образом, средняя сила «тока заряжения» $\bar{I}_c$,

которая может быть легко измерена гальванометром, равна

$$\bar{I}_\varepsilon = \varepsilon S. \qquad (23)$$

Из величины $\bar{I}_\varepsilon$, зная S, легко найти ε.

В главе II мы подробнее коснемся токов заряжения в связи с явлениями, которые наблюдаются при наложении на ток заряжения тока электрохимической реакции.

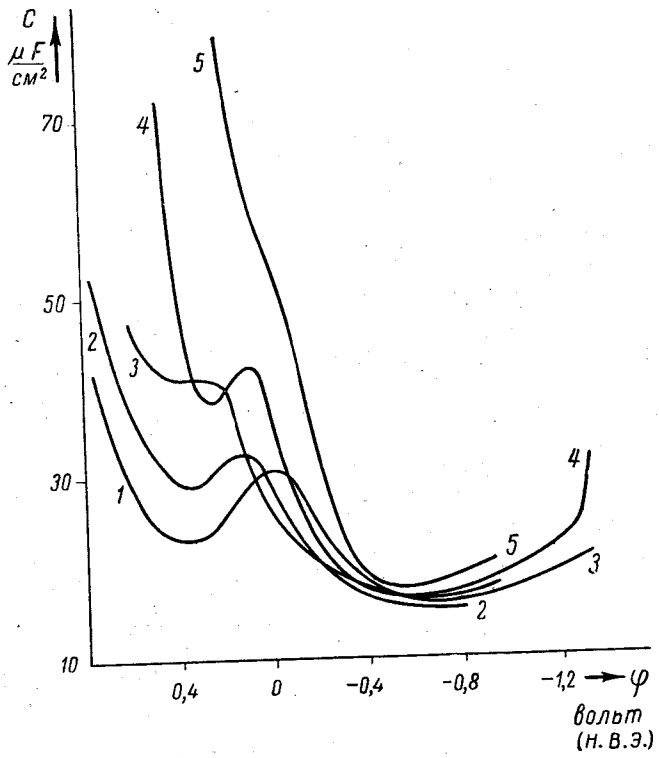


Рис. 11. Кривые дифференциальной емкости ртутного электрода в 1 н. растворах $NaNO_3$ (*1*), H_2SO_4 (*2*), Na_2SO_4 (*3*), NaCl (*4*), NaJ (*5*)

Изменения потенциала электрода при пропускании постоянного тока. В электрохимии широко распространены поляризационные измерения, заключающиеся в измерении силы тока, протекающего через электрод при различных потенциалах. При снятии таких поляризационных кривых (выражающих зависимость скорости некоторого электрохимического процесса от потенциала электрода) поверхность электрода стремятся сохранить в неизменном состоянии. Иная картина получается, если пропускать электричество через электрод в таких условиях, когда длительное протекание электрохимического процесса при постоянном потенциале исключено. Потенциал электрода в этом случае непрерывно изменяется в зависимости от количества пропущенного электричества, или, при поляризации током постоянной силы, от времени. Казанский профессор Р. А. Колли [12] впервые использовал измерение сдвига потенциала электрода при пропускании тока в течение определенного проме-

жутка времени для определения емкости и нашел значение 150 $\mu F/см^2$ для емкости платинового электрода.

Кривые зависимости потенциала от количества электричества, сообщенного электроду, носят название кривых заряжения. Кривая заряжения ртути в растворе HCl [2] изображена на рис. 12. По кривым заряжения можно определить дифференциальную и, если известно положение нулевой точки, интегральную емкость электрода (уравнение 22).

Способ измерения емкости постоянным током может быть также использован как метод определения истинной величины поверхности электрода, например, поверхности активной массы отрицательной пластины свинцового аккумулятора. Так как известно, что емкость гладкой отрицательно заряженной поверхности равна 17 $\mu F/см^2$, то, разделив емкость реальной отрицательной аккумуляторной пластины, измеренную методом кривых заряжения, на эту величину, мы получим величину истинной поверхности пластины [13].

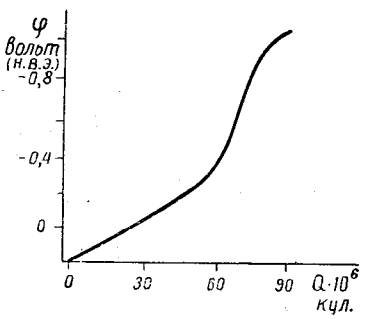


Рис. 12. Кривая заряжения ртути в 1 н. растворе HCl

При практическом использовании метода кривых заряжения приходится в первую очередь считаться с трудностью полного исключения протекания посторонних электрохимических реакций во время снятия кривой. В растворе, например, всегда имеются небольшие количества кислорода или других окислителей, которые восстанавливаются при катодной поляризации электрода. Чтобы полученные результаты не были искажены, необходимо свести влияние этих реакций к минимуму, т. е. создать такие условия, при которых сила тока заряжения была бы велика по сравнению с силой тока этих побочных электрохимических процессов.

Поставленная задача может быть разрешена различными способами. Один из них заключается в том, что снятие кривой заряжения производится в возможно короткий интервал времени, т. е. током большой плотности, с осциллографической записью потенциала. Этот способ, который применяли многие английские авторы (например, Райдиль, Боуден, Батлер), имеет существенный недостаток, заключающийся в следующем. Как будет видно из дальнейшего, в то время как заряжение двойного слоя протекает очень быстро, другие изменения состояния поверхности металла часто идут медленно. При быстром изменении потенциала они запаздывают по сравнению с изменением заряда двойного слоя, и электрод, таким образом, не успевает прийти в состояние равновесия, соответствующее новому значению потенциала.

Методы снятия кривых заряжения, свободные от этих недостатков, были разработаны советскими учеными А. И. Шлыгиным и Б. В. Эршлером [8]. Первый из этих методов [14] заключается в использовании электрода с очень большой истинной поверхностью, как, например, платинированная платина. В этом случае даже при малой истинной плотности тока заряжения общая сила тока достаточно велика, и побочные процессы, вызываемые диффузией к электроду посторонних веществ из середины раствора, не могут искажать кривую заряжения. Таким способом были исследованы электроды из платинированной пластины и аналогичные электроды с развитой поверхностью из иридия, родия, свинца, серебра и других металлов.

Во втором методе [15] выгодное соотношение между поверхностными и объемными процессами достигается не увеличением поверхности, а уменьшением объема раствора. С этой целью электрод в виде цилиндра *А* помещают в заполненную электролитом трубочку *Б*, длина и внутренний диаметр которой мало отличаются от длины и диаметра электрода (рис. 13). Посторонних примесей в малом объеме раствора между электродом и стенками ячейки так мало, что они не могут мешать снятию кривых заряжения.

Изменение состава раствора при возникновении двойного слоя. Возникновение двойного слоя при соприкосновении металла с раствором вызывает изменение состава раствора. Так, например, если серебро соприкасается с раствором азотнокислого серебра, то ионы серебра отдают свои положительные заряды поверхности металла, которая притягивает ионы NO_3^-. Из раствора при образовании двойного слоя исчезает таким образом некоторое количество азотнокислого серебра. При соприкосновении платинированной платины, насыщенной водородом под атмосферным давлением, с раствором хлористого калия часть адсорбированного водорода ионизируется и переходит в раствор, поверхность заряжается отрицательно и притягивает ионы калия. В результате часть ионов калия в растворе заменяется на ионы водорода, и раствор подкисляется. При очень низкой концентрации адсорбированного водорода образование двойного слоя сопровождается разрядом ионов водорода на поверхности платины, которая заряжается при этом положительно и притягивает анионы Cl^-. Из раствора в результате исчезает некоторое количество HCl, и нейтральный вначале раствор KCl подщелачивается.

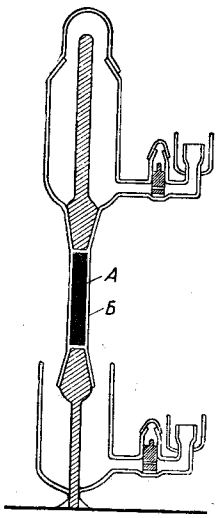


Рис. 13. Прибор для снятия кривых заряжения на электродах с гладкой поверхностью

Если поверхность электрода невелика, изменения состава раствора малы и ускользают от наблюдения. Действительно, например, при заряде поверхности в $2 \cdot 10^{-5}$ кулон на $см^2$ на образование двойного слоя тратится лишь $2 \cdot 10^{-10}$ грамм-эквивалентов ионов. Поэтому в электрохимии равновесный потенциал электрода обычно связывают с исходным составом раствора, считая, что последний не претерпевает изменений при соприкосновении с электродом. Однако, если истинная поверхность электрода равняется, например, 10 $м^2$, то в 10 $см^3$ раствора образование двойного слоя уже вызовет изменение нормальности на $2 \cdot 10^{-3}$, что легко доступно наблюдению.

На своеобразие адсорбционных эффектов, сопровождающих образование двойного слоя, было впервые указано А. Н. Фрумкиным и А. Д. Обручевой. Эти адсорбционные явления иногда называют потенциал-определяющей адсорбцией, а в том случае, когда исходный раствор был нейтральным и в результате взаимодействия с электродом в нем появились свободные кислота или щелочь, как при гидролитическом расщеплении соли,—гидролитической адсорбцией.

Изменения состава раствора могут быть использованы для изучения строения двойного слоя в случае электродов из платины или угля, обладающих высокодисперсной структурой [16, 17], а также ртути, которой можно придать большую поверхность, раздробляя сильную струю на мелкие капельки.

Если адсорбционные измерения производить при различных значениях потенциала электрода, то в результате можно установить зависимость заряда двойного слоя от потенциала. На рис. 14 приведена зависимость адсорбции иона Na^+ от потенциала для случая платинированной платины в атмосфере водорода [14]. Потенциал этого электрода варьировался изменением состава (pH) раствора. В условиях «идеальной поляризуемости» электрода потенциал удобно изменять, сообщая электроду извне возрастающие количества электричества. Адсорбционные измерения можно, таким образом, сочетать со снятием кривых заряжения и сравнить полученные данные. Ниже будут приведены некоторые результаты такого сопоставления.

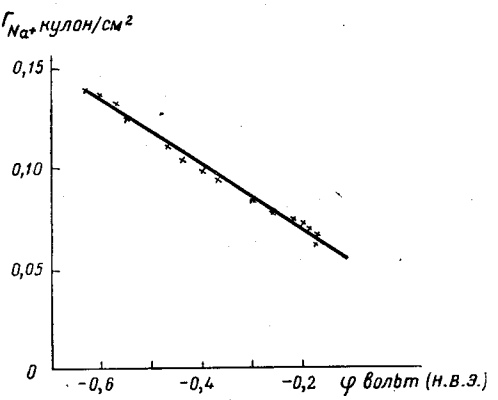


Рис. 14. Адсорбция иона натрия на платинированной платине в атмосфере водорода из раствора NaCl в зависимости от потенциала при разных pH

Движение твердых частиц под действием электрического поля. Как было упомянуто в § 2, измерение скорости движения твердых частиц в растворе при наложении внешнего поля позволяет определить электрокинетический потенциал, значение которого для случая разбавленных растворов близко к величине, которую мы назвали ψ_1-потенциалом. Таким образом, электрокинетические явления, как, например, катафорез металлических золей или отклонение погруженной в электролит и закрепленной с одного конца металлической проволочки в электрическом поле, также могут дать сведения о строении двойного слоя и о знаке заряда поверхности. Таким путем была подтверждена правильность результатов, полученных методом кривых заряжения и адсорбционными измерениями [1, 41].

§ 5. ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Первые сведения о строении двойного слоя на ртути и на других жидких или расплавленных металлах в различных средах были получены исследованием зависимости межфазного поверхностного натяжения на границе металл/раствор от потенциала*. Эту зависимость экспериментально находят, определяя при разных потенциалах пограничное натяжение при помощи капиллярного электрометра или другими аналогичными способами.

В обычно применяемом с этой целью капиллярном электрометре Гуи (рис. 15) измеряется давление столба ртути, необходимое для того, чтобы при данном потенциале ртути, измеренном относительно постоянного вспомогательного электрода, ртутный мениск в коническом капилляре (a) находился бы на определенном расстоянии от его конца. При этом предполагается, что раствор полностью смачивает стенки капилляра. Согласно теории капиллярности в этих условиях высота столба ртути

* В дальнейшем мы будем пользоваться термином «пограничное» (межфазное) натяжение для случая границы между двумя фазами, сохраняя термин «поверхностное натяжение» для свободной поверхности жидкостей.

пропорциональна межфазному натяжению σ на границе раздела. Разность потенциалов φ между поверхностью ртути или другого жидкого металла, которую мы считаем идеально поляризуемой, и вспомогательным электродом *в* изменяют при помощи потенциометра *г*.

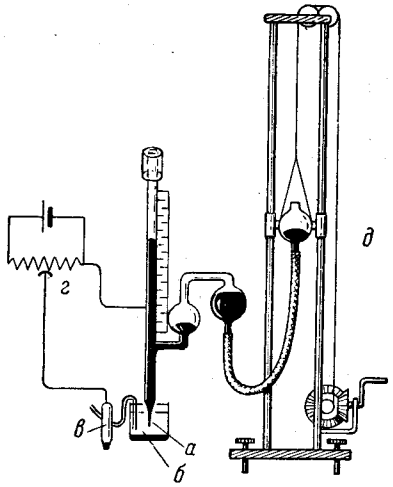


Рис. 15. Схема капиллярного электрометра; *а*—капилляр, *б*—раствор, *в*—вспомогательный электрод, *г*—потенциометр (аккумулятор и магазины сопротивлений) для наложения потенциала на ртутный мениск в капилляре, *д*—подъемник для сосуда со ртутью, изменяющий давление ртути в капилляре

Графическое изображение зависимости σ от φ называется электрокапиллярной кривой (рис. 16, кривая *а*). Дифференциальное уравнение электрокапиллярной кривой, которое может быть получено термодинамическим путем (уравнение Липпмана), имеет следующий вид:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} = -\varepsilon. \qquad (24)$$

Уравнение (24) позволяет по наклону электрокапиллярной кривой определить заряд двойного слоя. Если σ выражено в динах на сантиметр, а φ в вольтах, то для того, чтобы найти величину ε в кулонах на $см^2$, нужно численное значение $-\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}$ умножить на 10^{-7}. Уравнение Липпмана может быть проверено путем сопоставления величины ε, вычисленной по наклону электрокапиллярной кривой (кривая *б* рис. 16) со значениями, найденными опытным путем, например, из токов заряжения.

Дифференцируя уравнение (24) по φ, получаем

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi} = -\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \varphi^2}. \qquad (25)$$

Таким образом, вторая производная пограничного натяжения по потенциалу, взятая с обратным знаком, выражает дифференциальную емкость электрода, которую с большой точностью можно измерить непо-

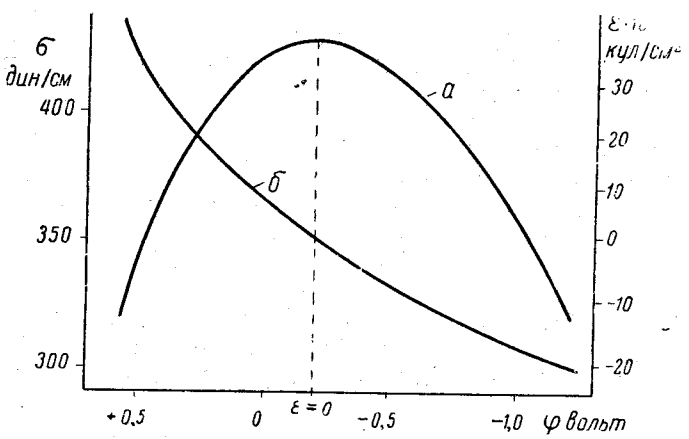


Рис. 16. Зависимость пограничного натяжения σ (кривая *а*) и заряда поверхности ртути ε (кривая *б*) от потенциала

средственно. Это также позволяет осуществить опытную проверку уравнения (24). Различные способы проверки полностью подтвердили правильность этого уравнения.

Из уравнения (24) следует, что заряд ε равен нулю при потенциале, соответствующем максимуму электрокапиллярной кривой, положителен при более положительных потенциалах и отрицателен при более отрицательных.

В литературе имеется большое число выводов уравнения (24). Приведем здесь вывод, исходящий из адсорбционной формулы Гиббса, которая рассматривается в большинстве руководств по физической и коллоидной химии:

$$d\sigma = -\sum \Gamma_i \, d\mu_i. \tag{26}$$

В этом уравнении μ_i выражает химический потенциал i-того компонента раствора. В разбавленных растворах, как известно,

$$\mu_i = \text{const} + RT \ln c_i \tag{27}$$

Величину Γ_i—поверхностную плотность i-того компонента — можно определить различными способами. Для наших целей будет удобно следующее определение. Увеличим поверхность раздела на 1 $см^2$. При образовании свежей поверхности раздела изменяется состав раствора. Если мы хотим, чтобы после увеличения поверхности раздела состав раствора и поверхностного слоя остались неизменными, в систему нужно ввести Γ_i молей каждого компонента раствора. Суммирование в уравнении (26) произведем по всем компонентам, кроме самого растворителя. В случае обычных адсорбционных процессов величины Γ_i выражают, очевидно, количество молей i-того компонента, адсорбированных на 1 $см^2$ поверхности. Для того чтобы перейти от уравнения Гиббса к уравнению Липпмана, выделим среди всех компонентов системы ионы, которые могут переходить через границу металл/раствор, т. е. в случае ртути ионы Hg_2^{++}.

Для того чтобы при образовании одного квадратного сантиметра поверхности раздела ртуть/раствор плотность заряда сохранилась постоянной, из раствора на металл должно перейти по закону Фарадея $\frac{\varepsilon}{2F}$ молей ионов Hg_2^{++}. Таким образом,

$$\Gamma_{Hg_2^{++}} = \frac{\varepsilon}{2F} \tag{28}$$

и, следовательно:

$$d\sigma = -\Gamma_{Hg_2^{++}} d\mu_{Hg_2^{++}} - \sum \Gamma_i \, d\mu_i = -\frac{\varepsilon}{2F} d\mu_{Hg_2^{++}} - \sum \Gamma_i \, d\mu_i, \tag{29}$$

где суммирование распространяется уже только на остальные растворенные вещества.

Между величиной $\mu_{Hg_2^{++}}$ и разностью потенциалов φ существует термодинамическое соотношение

$$\varphi = \text{const} + \frac{1}{2F} \mu_{Hg_2^{++}}, \tag{30}$$

которое для разбавленных растворов, согласно (27), переходит в обычную формулу Нернста.

Из (29), и (30) следует

$$d\sigma = -\varepsilon \, d\varphi - \sum \Gamma_i \, d\mu_i. \tag{31}$$

Уравнение (31) является общей термодинамической основой теории электрокапиллярных явлений.

Для разбавленных растворов, выражая по уравнению (27) μ_i через c_i, можно написать

$$d\sigma = -\varepsilon\, d\varphi - \sum RT\Gamma_i d\ln c_i. \qquad (32)$$

В частном случае, при изменении φ на границе металл/раствор, в растворе постоянного состава $d\mu_i = 0$, и уравнение (31) превращается в уравнение Липпмана.

Определяя опытным путем зависимость σ от c_i при постоянном φ, можно, согласно уравнению (32), найти значения Γ_i, т. е. величины адсорбции на поверхности ртути для различных компонентов раствора. Подробнее этот вопрос будет разобран в § 7.

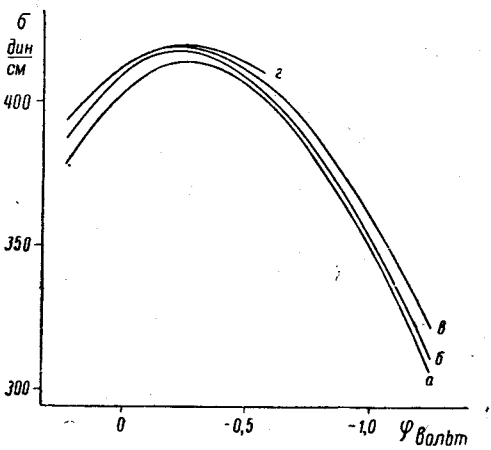


Рис. 17. Зависимость формы электрокапиллярных кривых от концентрации растворов KNO_3; *а*—1 н; *б*—0,1 н., *в*—0,01 н.; *г*—0,001 н.

Сопоставление зависимости σ от φ с зависимостью σ от концентрации растворенного электролита позволяет указать, как должна изменяться форма электрокапиллярной кривой при изменении концентрации. Для простоты мы ограничимся случаем, когда адсорбция ионов в двойном слое вызвана только электрическими силами, и в растворе имеется только один электролит с концентрацией c. Тогда по уравнению (32)

$$d\sigma = -\varepsilon\, d\varphi - RT\,(\Gamma_K + \Gamma_A)\, d\ln c, \qquad (33)$$

где Γ_K и Γ_A—соответственно адсорбированные количества катиона и аниона. Заряд ионной обкладки двойного слоя равен, очевидно, $(n_K\Gamma_K - n_A\Gamma_A)F$, где n_K и n_A—валентности катиона и аниона, откуда

$$\varepsilon = -(n_K\Gamma_K - n_A\Gamma_A)\, F. \qquad (34)$$

Предположим, что поверхность металла несет достаточно большой отрицательный заряд и специфические адсорбционные явления отсутствуют. Тогда можно принять приближенно

$$\varepsilon = -n_K\Gamma_K F \qquad (35)$$

и, согласно уравнению (33),

$$d\sigma = n_K\Gamma_K F\left(d\varphi - \frac{RT}{n_K F}\, d\ln c\right). \qquad (36)$$

Из уравнения (36) следует, что $d\sigma = 0$, если

$$d\varphi - \frac{RT}{n_K F}\, d\ln c = 0,$$

иначе говоря, при изменении концентрации на dc отрицательная ветвь электрокапиллярной кривой смещается параллельно самой себе на величину $\frac{RT}{n_K F}\, d\ln c$.

При разбавлении раствора смещение это происходит в сторону более отрицательных потенциалов. Подобным же образом смещение положи-

тельной ветви, как легко показать, происходит в обратном направлении на величину $\frac{RT}{n_A F} d \ln c$. В результате при разбавлении раствора электрокапиллярные кривые делаются более пологими (рис. 17). Выведенные соотношения могут быть также получены из теории двойного слоя, которая позволяет определить зависимость величины ψ_1, а следовательно, и ε, от концентрации раствора по уравнениям (20) и (20а).

§ 6. ПОТЕНЦИАЛЫ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА

Потенциал электрода, при котором $\varepsilon = 0$ (измеренный относительно какого-нибудь вспомогательного электрода, например, нормального водородного или нормального каломельного), носит название потенциала нулевого заряда, или нулевой точки металла $\varphi_н$. При прохождении потенциала электрода через эту точку знак заряда поверхности изменяется на обратный, что, как будет видно из дальнейшего, может иметь существенное значение для кинетики электродных процессов. Ниже будет также показано, что при потенциалах, близких к потенциалу нулевого заряда, электрод обладает наибольшей способностью адсорбировать растворенные органические вещества и хуже всего смачивается растворителем. Эти два обстоятельства также имеют значение для протекания электрохимических процессов. Поэтому определение потенциалов нулевого заряда представляет интерес для электрохимической кинетики [1, 25, 28].

При отсутствии заряда поверхности на границе металл/раствор могут еще происходить процессы адсорбции ионов и молекул, которые мы назвали специфическими, изменяющие величину разности потенциалов между металлом и раствором. В этом параграфе мы рассмотрим значения потенциалов нулевого заряда в отсутствие специфической адсорбции.

Для определения потенциалов нулевого заряда применяются описанные выше методы измерения величины заряда поверхности и емкости, а также другие способы, как измерение пограничного натяжения, смачиваемости и пр.

Первые данные о потенциале нулевого заряда ртути были получены при помощи измерения зависимости пограничного натяжения от потенциала на основании уравнения (24), а также при помощи определения потенциала разомкнутого капельного электрода*. Впоследствии первый метод (электрокапиллярные измерения) часто применялся для определения нулевых точек жидких металлов: галлия, амальгам таллия, расплавов олова, кадмия, свинца, цинка и др. Определение потенциалов нулевого заряда в расплавах, произведенное в ряде работ С. В. Карпачева [18], представляет большой интерес и для электрохимии водных растворов, потому что, как показывает опыт, различие в положении нулевых точек мало изменяется при переходе от твердых металлов в водных растворах при комнатной температуре к расплавам при температурах 400 — 500°С.

Пограничное натяжение поверхности раздела твердый металл/раствор не может быть непосредственно измерено, однако П. А. Ребиндеру удалось обнаружить явление, которое позволяет проследить изменение поверхностной энергии твердого тела при изменении потенциала [19].

---

* Если не подводить зарядов извне к ртутному электроду, поверхность которого непрерывно увеличивается вследствие распада струи ртути на капли, то плотность заряда ε, очевидно, делается равной нулю.

Согласно теории разрушения твердых тел П. А. Ребиндера, всякое воздействие, приводящее к уменьшению пограничного натяжения на внутренних поверхностях микрощелей, образующихся в процессе разрушения, вызывает понижение твердости тела и его способности сопротивляться хрупким или пластическим деформациям. Таким образом, открывается возможность определения электрокапиллярных кривых твердых тел по изменению их твердости с потенциалом.

На рис. 18 приведены кривая (*а*) зависимости твердости таллия от потенциала в 1н. растворе Na_2SO_4 [19] и кривая (*б*) пограничного натяжения жидкой насыщенной амальгамы таллия в том же растворе [20]. Обе кривые совершенно аналогичны друг другу, и потенциалы максимумов кривых очень близки; это показывает, что измерение твердости может быть использовано в качестве метода определения нулевых точек.

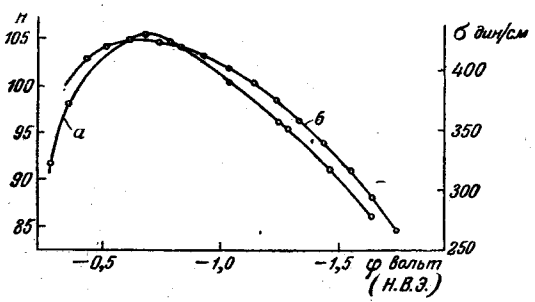


Рис. 18. Кривая зависимости твердости таллия (*а*) и кривая зависимости пограничного натяжения насыщенной амальгамы таллия (*б*) в 1 н. Na_2SO_4 от потенциала

Другим широко применимым способом определения потенциала нулевого заряда является измерение емкости двойного слоя в разбавленных растворах. Как было показано (стр. 21), из теории двойного слоя следует, что вблизи нулевой точки степень диффузности двойного слоя наибольшая, и, следовательно, емкость его наименьшая. Таким образом, потенциал нулевого заряда может быть найден из положения минимума на кривой зависимости дифференциальной емкости от потенциала. Этим способом были, например, определены нулевые точки твердого свинца, таллия и цинка [21, 22].

В случае твердых тел, из которых легко могут быть изготовлены электроды с высокоразвитой поверхностью, как платина или уголь, потенциал нулевой точки, при котором исчезает адсорбция как катиона, так и аниона, может быть найден из измерений адсорбции электролита [16].

В главе V будет показано, что для определения положения нулевой точки электродов могут быть также использованы измерения краевых углов на трехфазной границе металл/раствор/газ. При отсутствии заряда смачиваемость металла раствором электролита минимальна, и указанный краевой угол имеет наибольшее значение. Этим методом были определены потенциалы нулевого заряда ртути, амальгамы таллия, платины и некоторых других металлов [23].

В табл. 1 для ряда металлов приведены значения потенциалов нулевого заряда $\varphi_н$, измеренные различными способами и отнесенные к потенциалу нормального водородного электрода (н.в.э.).

Таблица 1

Потенциалы нулевого заряда $\varphi_н$ в водных растворах при комнатной температуре

Электрод	Потенциал нулевого заряда в вольтах, отнесенный к н. в. э.	Состав раствора	Метод
Кадмий Cd	−0,9	10^{-3} н. KCl	Измерения емкости[21], [22]
Таллий Tl	−0,8	10^{-3} н. KCl	То же
Свинец Pb	−0,69	10^{-3} н. KCl	» »
Таллий, насыщенная амальгама	−0,65	1 н. Na_2SO_4	Электрокапиллярные измерения[23]
Цинк Zn	~ −0,63	1 н. Na_2SO_4	Измерения твердости[19]
Галлий Ga	−0,6	1 н. KCl+0,1 н. HCl	Электрокапиллярные измерения[20]
Ртуть Hg	−0,20	Разбавленные растворы электролитов (в отсутствие специфической адсорбции)	Электрокапиллярные измерения, измерения емкости, тока заряжения
Графит C	−0,07	0,05 н. NaCl	Измерения твердости[19]
Серебро Ag	0,05	0,1 н. KNO_3	Адсорбционные измерения[24]
Уголь активированный C	0—0,2	1 н. Na_2SO_4+1 н. H_2SO_4	Адсорбционные измерения[16]
Платина в атмосфере водорода Pt (H_2) . .	0,11	1 н. Na_2SO_4+ +0,01 н. H_2SO_4	Адсорбционные измерения[14]
	0,27	1 н. Na_2SO_4+ +0,01 н. H_2SO_4	Краевые углы[23]
Теллур Te	0,61	1 н. Na_2SO_4	Измерения твердости[19]
Платина окисленная Pt (O_2)	0,4—1,0	1 н. Na_2SO_4+ 0,01 н. H_2SO_4	Адсорбционные измерения

Из табл. 1 видно, что потенциалы нулевых точек различных электродов весьма различны. Отсюда вытекает важный вывод, который мы поясним на конкретном примере. Построим цепь из таллиевого электрода, раствора электролита и платинового электрода, насыщенного водородом. Условия на границе между таллием и раствором, а также между платиной и раствором выберем так, чтобы обе поверхности раздела не несли заряда, т. е. чтобы каждый электрод находился бы в своей нулевой точке. Наконец, присоединим электроды при помощи, например, медных проводов к какому-нибудь прибору для измерения потенциала. Тогда, согласно табл. 1, мы обнаружим между концами цепи разность потенциалов, равную 0,91 *в*, хотя в этой цепи и не имеется ионных двойных слоев.

Эта разность потенциалов складывается из скачков потенциала, которые могут быть локализованы в поверхностных слоях металлов на границе с растворителем, но не связаны с процессом перехода ионов, а также могут находиться на границах между металлами. Для возникновения такой разности потенциалов присутствие растворителя—воды—не является необходимым.

Действительно, известно, что при наличии проводящего контакта между двумя металлами, находящимися в вакууме, в пространстве между ними также устанавливается падение потенциала, которое обычно называется контактной разностью потенциалов. Существование контактных разностей потенциалов оказывает большое влияние на процессы испускания электронов и имеет существенное значение для радиотехники*. Разности потенциалов нулевого заряда различных металлов можно рассматривать как величины, аналогичные контактным разностям потенциалов, измеренным, однако, не в вакууме, а в жидкой среде—воде.

В полном согласии с этим выводом находятся измерения С. В. Карпачева [18], показавшие, что значения разностей потенциалов нулевых точек во многих случаях близки к контактным разностям потенциалов, измеренным в вакууме.

Таким образом, исследование строения двойного слоя приводит нас к выводу, что разность потенциалов на концах гальванической цепи, равная ее электродвижущей силе, состоит из двух слагаемых: одно из них складывается из скачков потенциала в ионных двойных слоях, а другое—аналогично контактной разности потенциалов между металлами в вакууме.

Вопрос о взаимоотношении между величиной э. д. с. гальванической цепи и контактной разностью потенциалов всегда интересовал электрохимиков (так называемая проблема Вольта) [25].

Значительное внимание уделил ему Ф. Энгельс в «Диалектике природы». Немецкая электрохимическая школа, следуя В. Нернсту, в течение длительного времени связывала возникновение разности потенциалов на концах гальванической цепи исключительно с образованием ионных двойных слоев, совершенно не учитывая контактных потенциалов. Противоположной точки зрения придерживался, например, Лэнгмюр[26], идентифицировавший суммарное значение э. д. с. цепи с контактной разностью потенциалов между металлами. Как следует из вышеизложенного, обе эти точки зрения ошибочны; правильное решение проблемы Вольта сделалось возможным только после того, как А. Н. Фрумкиным и его сотрудниками было выяснено значение нулевых точек металлов, даны методы для определения их положения и установлена их связь с контактной разностью потенциалов.

Существование скачков потенциала в поверхностном слое металла в вакууме по Я. И. Френкелю [27] обусловлено тем, что электронный газ в металле несколько выходит за пределы положительных ионов решетки металла. Это распределение электронного облака связано с так называемой

---

* Контактная разность потенциалов V_{AB} между металлами A и B равна разности работ выхода электронов из этих металлов λ_A и λ_B

$$V_{AB}=\lambda_A-\lambda_B.$$

Металл, обладающий меньшим значением работы выхода электрона, заряжается положительно при соприкосновении с металлом, имеющим большее значение λ. Всякое изменение состояния поверхности, влияющее на величину λ, например, образование адсорбционного слоя, вызывает соответственное изменение величины контактной разности потенциалов.

«нулевой» (т. е. сохраняющейся при абсолютном нуле температуры) кинетической энергией электронного газа; вопросы эти рассматриваются в электронной теории металлов. Скачки потенциала в поверхностном слое металла существуют независимо от того, находится ли металл в вакууме или в соприкосновении с растворителем, но величина их может несколько изменяться при соприкосновении с жидкой средой. Вследствие этого между контактными потенциалами в вакууме и разностью положений нулевых точек должен наблюдаться параллелизм, но не обязательно точное количественное совпадение.

При соприкосновении с растворителем на электронный скачок потенциала в поверхностном слое металла налагается еще изменение потенциала в ионном двойном слое, на котором мы уже останавливались, и, как увидим в § 7, скачки потенциала, вызванные адсорбцией ионов и молекул растворителя и растворенных веществ. Таким образом, суммарное значение скачка потенциала на границе металл/раствор складывается из ряда разнородных слагаемых. В настоящее время нет прямых экспериментальных методов определения величины отдельного скачка потенциала*. Если бы мы обладали точной картиной распределения электронов в поверхностном слое металла и жидкости, то мы могли бы эту величину вычислить, однако уровень развития теории не позволяет сделать такие расчеты в настоящее время с удовлетворительной степенью точности. Поэтому вопрос об определении значений отдельных скачков потенциала или условий, при которых они обращаются в нуль (так называемый «абсолютный нуль потенциалов»), неоднократно рассматривавшийся электрохимиками, остается пока еще не разрешенным.

Для решения конкретных электрохимических задач значение отдельных скачков потенциала, однако, не является необходимым, так что для развития электрохимии проблема «абсолютного нуля потенциалов» не имеет существенного значения. Напротив, нам часто придется иметь дело с той частью скачка потенциала, которая лежит в ионном двойном слое и величина которой определяется положением точки нулевого заряда металла.

§ 7. АДСОРБЦИЯ ИОНОВ И МОЛЕКУЛ

На границе металл/раствор, как и на всякой другой поверхности раздела, происходят разнообразные адсорбционные явления помимо тех, которые непосредственно вызваны переходом ионов из одной фазы в другую и заряжением поверхности. Чтобы отличить их от адсорбции, определяемой электрическими силами по уравнениям (5) и (5а), такие явления часто называют специфическими. Существование специфических адсорбционных явлений показывает, что и в отсутствие электрического поля имеется некоторая работа адсорбции, выигрываемая при переносе моля вещества из середины раствора на поверхность раздела. Для случая адсорбции ионов положительная работа адсорбции на незаряженной поверхности равна величинам, которые мы обозначили в § 3 через Φ_+ и Φ_- с обратным знаком. Как уже было указано при изложении теории двойного слоя, наличие электрического поля изменяет величину этой работы, так что специфические и электрические адсорбционные явления в общем случае тесно переплетаются друг с другом.

---

* Можно также показать, что значения отдельных скачков потенциала на границе раздела двух фаз не могут быть найдены из опытных данных термодинамическим путем [28].

Наши сведения о специфической адсорбции ионов и молекул на границе металл/раствор основаны в первую очередь на данных, полученных при исследовании электрокапиллярных явлений на ртути и амальгамах в растворах различного состава. Сравнение специфической адсорбции на незаряженной границе ртуть/раствор с адсорбционными явлениями на других границах раздела, например, на границе раствор/воздух, показывает, что, несмотря на ряд характерных особенностей, связанных с наличием металлической фазы, во многих отношениях эти адсорбционные явления подчиняются одним и тем же закономерностям. Поэтому для истолкования специфических адсорбционных явлений на границе металл/раствор можно также использовать опытный материал, относящийся к адсорбции на поверхности раствор/газ[29].

На границе ртуть/раствор, как было показано Гуи[30], особенно четко проявляется специфическая адсорбция анионов. Анионы Br^-, CNS^-, J^-

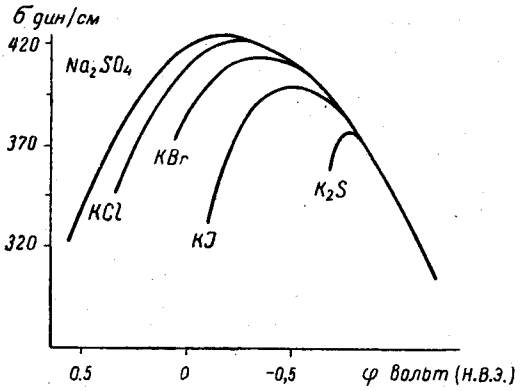


Рис. 19. Влияние адсорбции ионов Cl^-, Br^-, J^- и SH^- на форму электрокапиллярной кривой

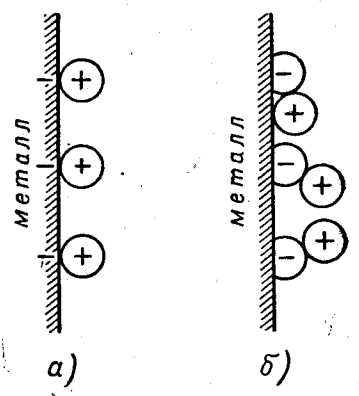


Рис. 20. Строение двойного слоя в растворе Na_2SO_4 (*а*) и KJ (*б*) при потенциале максимума электрокапиллярной кривой в растворе KJ

и SH^- сильно снижают пограничное натяжение на незаряженной (или положительно заряженной) поверхности ртути и, следовательно, согласно уравнению (32), сильно адсорбируются на ней (рис. 19). В противоположность этим анионам, анионы CO_3^{--}, SO_4^{--}, HPO_4^{--}, OH^- и другие не снижают пограничного натяжения на незаряженной границе ртуть/раствор, а в достаточно концентрированных растворах даже слегка повышают его, что указывает на их отрицательную адсорбцию. Первую группу анионов обычно называют поверхностно-активными, вторую—поверхностно-неактивными.

Как видно из рис. 19, снижение максимума электрокапиллярной кривой при адсорбции анионов сопровождается смещением его в сторону более отрицательных потенциалов.

Сравним состояние границы металл/раствор в растворах Na_2SO_4 и KJ при одном и том же потенциале $\varphi = (\varphi_н)_{KJ}$, соответствующем максимуму электрокапиллярной кривой в растворе KJ (рис. 20*а* и 20*б*). В случае раствора неактивного электролита Na_2SO_4 поверхность металла при этом потенциале несет отрицательный заряд (рис. 20 *а*). В растворе KJ при том же потенциале $\varepsilon = 0$, и существование отрицательной разности потенциалов между металлом и раствором определяется присутствием у поверхности металла слоя адсорбированных анионов, электростатиче-

ски притягивающих катионы (рис. 20*б*). Как следует из уравнения (4) или (12), при $\varepsilon = 0$ $\varphi_a = \psi_1$, т. е. все изменение потенциала в двойном слое локализовано на расстояниях от поверхности металла, превышающих эффективный радиус первого слоя ионов. Заметим, что в случае значительной специфической адсорбции величина ψ_1 может быть велика, без того, чтобы двойной слой далеко распространялся бы в глубь раствора, и не уменьшается, а возрастает при увеличении концентрации раствора. Соотношение между положением максимума электрокапиллярной кривой в растворе поверхностно-активного электролита и величиной ψ_1 иллюстрируется рис. 21.

Остановимся далее на состоянии поверхности металла в растворах Na_2SO_4 и KJ в интервале потенциалов между значениями $\varphi = (\varphi_н)_{Na_2SO_4}$

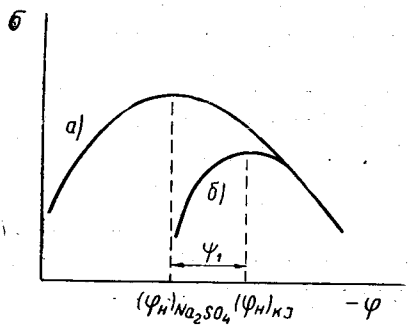


Рис. 21. Соотношение между потенциалом максимума электрокапиллярной кривой в неактивном (*а*—Na_2SO_4) и активном (*б*—KJ) электролитах и величиной ψ_1-потенциала в последнем

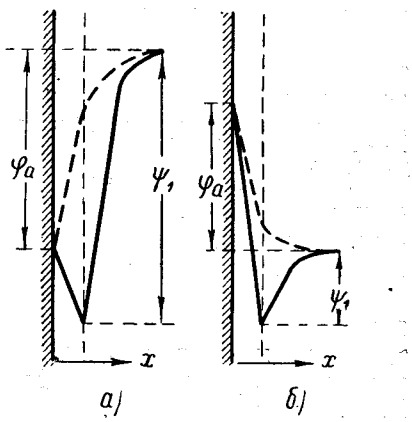


Рис. 22. Распределение потенциала на границе металл/раствор при наличии специфической адсорбции анионов (сплошные кривые) и при отсутствии таковой (пунктирные кривые); *а*) разность потенциалов φ_a отрицательна; *б*) разность потенциалов φ_a положительна

и $\varphi = (\varphi_н)_{KJ}$. В этом интервале (рис. 21) разность потенциалов между точкой на поверхности ртути и точкой в середине раствора в обоих случаях отрицательна, но знак величины ε различен: в растворе Na_2SO_4 $\varepsilon < 0$, а в растворе KJ $\varepsilon > 0$. Существование отрицательной разности потенциалов между поверхностью и серединой раствора при положительном знаке заряда возможно только в том случае, если ψ_1 потенциал в пределах двойного слоя изменяется с расстоянием x так, как это изображено сплошной кривой на рис. 22*а*. При переходе от границы раздела к плоскости, в которой находятся центры адсорбированных анионов, потенциал понижается; при дальнейшем увеличении расстояния x, т. е. в области, в которой имеется избыток катионов, он вновь возрастает. В этом случае было бы правильнее говорить не о двойном, а о тройном электрическом слое.

При потенциалах более положительных, чем потенциал нулевого заряда, в растворе неактивного электролита величина ψ_1 положительна. Однако при значительной специфической адсорбции заряд анионов, находящихся вблизи границы раздела, по абсолютной величине превышает заряд поверхности металла, вследствие чего, согласно уравнению

(34), величина Γ_K должна быть положительной. Таким образом, при наличии специфической адсорбции анионов адсорбция катионов положительна не только при отрицательном, но и при положительном заряде поверхности. Так как катионы образуют при этом диффузную часть двойного слоя, то при увеличении x за пределы плоскости, в которой находятся центры анионов, как и на рис. 22*а*, ψ_1-потенциал должен возрастать. В целом распределение потенциала в этом случае соответствует сплошной кривой рис. 22*б*. Как видно из этого рисунка, несмотря на положительное значение ε, величина ψ_1 в этом случае отрицательна. Это явление принято называть перезарядкой поверхности.

Величина адсорбции анионов, как следует, в частности, из рис. 19, зависит от заряда поверхности. При достаточно высоких отрицательных зарядах электростатическое отталкивание преобладает над специфическими адсорбционными силами, и адсорбция анионов прекращается (электрокапиллярные кривые сливаются); при наличии положительного заряда поверхности действия электростатических и специфических адсорбционных сил суммируются, и наблюдается значительный адсорбционный эффект.

Мы дали здесь в элементарной форме картину явлений, происходящих при адсорбции анионов, исходя непосредственно из опытных данных. Эти выводы можно уточнить на основании теории двойного слоя. Для получения правильных результатов необходимо, однако, учесть не только существование специфической работы адсорбции анионов, но и различие в расстояниях «наибольшего приближения» к поверхности электрода катиона и аниона. Вопрос о зависимости величины ψ_1 от концентрации электролита был рассмотрен в работах О. А. Есина[31], Б. В. Эршлера[6] и др.

Адсорбция анионов—широко распространенное явление, с которым часто приходится встречаться при рассмотрении механизма электродных процессов. Оно наблюдается на границе металл/раствор в случае многих металлов, хотя, может быть, и не всегда столь ярко выражено, как для ртути. Имеется некоторая аналогия между специфической адсорбцией анионов на границе металл/раствор и образованием комплексов типа HgJ_4^{--} или $PtCl_6^{--}$, в которых катион металла окружен анионами.

В отличие от неорганических анионов неорганические катионы, как правило, не обнаруживают заметной специфической адсорбции на незаряженной границе ртуть/раствор (исключением является ион таллия Tl^+). Точнее, для одновалентных катионов существует даже некоторая отрицательная работа адсорбции, которая может быть обнаружена при помощи электрокапиллярных измерений в концентрированных растворах[32]. Измерение емкости двойного слоя, которое является более чувствительным методом исследования, чем измерение пограничного натяжения, однако, показывает, что многовалентные катионы, как La^{+++}, Th^{++++} и т. д., адсорбируются при слабо отрицательном заряде поверхности ртути в количествах, избыточных по отношению к заряду поверхности. Иначе говоря, подобно поверхностно-активным анионам, многовалентные катионы вызывают перезарядку поверхности, но с обратным знаком эффекта[10]. Ярко выраженную специфическую адсорбцию на границе металл/раствор обнаруживают многие органические катионы, как, например, тетразамещенные производные аммония (рис. 23). Легко сообразить, что в этом случае при $\varepsilon = 0$ $\psi_1 > 0$, так что специфическая адсорбция должна приводить к сдвигу потенциала нулевого заряда в сторону более положительных значений φ, как это и наблюдается на опыте.

На границе металл/раствор адсорбируются также многочисленные органические соединения с образованием мономолекулярных* ориентированных слоев.

На рис. 24 изображены в качестве типичного примера электрокапиллярные кривые нормальных растворов NaCl, содержащих третичный амиловый спирт в различных концентрациях (при измерении электрокапиллярных кривых растворов органических неэлектролитов в последние всегда вводится поверхностно-неактивный электролит, сообщающий раствору достаточную проводимость).

Как и в случае адсорбции на свободной поверхности растворов, адсорбируемость на границе металл/раствор возрастает при увеличении

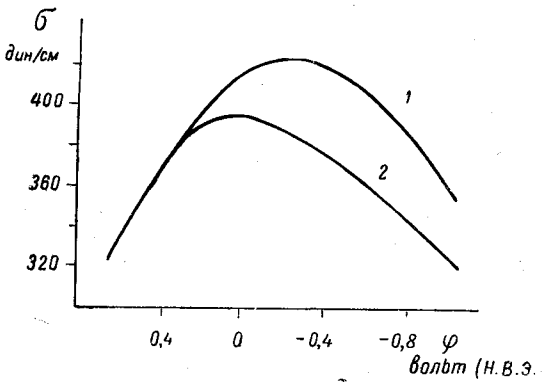


Рис. 23. Электрокапиллярные кривые растворов 1 н. Na_2SO_4 (*1*) и 1 н. Na_2SO_4 с добавкой сернокислого тетрабутил-аммония (*2*)

длины углеводородной цепи. Многие поверхностно-активные вещества, как, например, спирты жирного ряда, ведут себя очень сходно на обеих поверхностях раздела, т. е. адсорбируемость их в обоих случаях примерно одинакова.

В некоторых отношениях, однако, адсорбция на поверхности металла обнаруживает характерные особенности по сравнению с адсорбцией на границе раствор/газ. Так, введение нескольких гидроксильных и других кислород-содержащих групп, хотя и понижает адсорбируемость на границе с металлом, но в гораздо меньшей степени, чем при адсорбции на границе с газом, так что такие соединения, как сахароза, которые совершенно неактивны в последнем случае, заметно адсорбируются на поверхности ртути. Характерной особенностью адсорбции на границе с металлами является также высокая адсорбируемость соединений, содержащих атомы серы, брома, иода, а также многих ароматических соединений.

На рис. 25 изображены электрокапиллярные кривые растворов тиомочевины различной концентрации в присутствии 1 н. H_2SO_4. Тиомочевина—пример вещества, сильно адсорбирующегося на поверхности металла и неактивного на границе раствор/газ.

Рассмотрение электрокапиллярных кривых растворов, содержащих органические вещества, приводит к некоторым существенным выводам о свойствах адсорбированных слоев на границе ртуть/раствор. Отметим

---

* При концентрациях, близких к насыщению, толщина адсорбированного слоя может превысить одну молекулу.

прежде всего, что при адсорбции органических молекул обычно смещается максимум электрокапиллярной кривой. В случае адсорбции соединений жирного ряда, содержащих кислород или азот, смещение происходит в сторону более положительных потенциалов (рис. 24). Соединения, содержащие атомы серы, галоидов, многие ароматические производные, смещают максимум в сторону более отрицательных потенциалов (рис. 25), подобно поверхностно-активным анионам. Так как в максимуме электрокапиллярной кривой $\varepsilon = 0$ и ионный двойной слой на границе раздела, следовательно, отсутствует, то смещение потенциала нулевого заряда можно объяснить только тем, что адсорбированные молекулы, являющиеся диполями, определенным образом ориентируются (рис. 26). При наличии слоя ориентированных диполей между металлом и раствором должна суще-

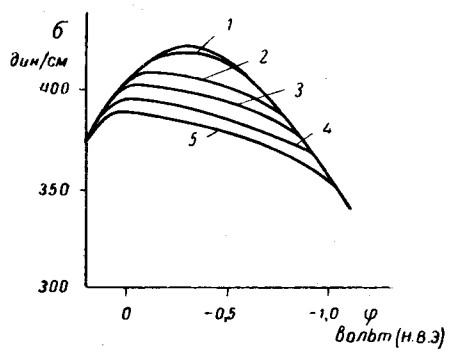


Рис. 24. Электрокапиллярные кривые растворов 1 н. NaCl, содержащих третичный амиловый спирт. Концентрации спирта в *моль/л*: *1*—0,01; *2*—0,05; *3*—0,1; *4*—0,2; *5*—0,4. Верхняя кривая—1 н. NaCl без добавки

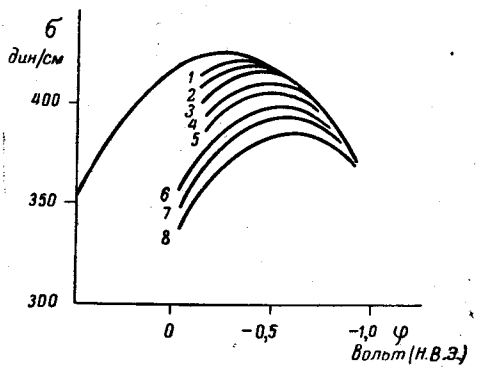


Рис. 25. Электрокапиллярные кривые растворов 1 н. H_2SO_4, содержащих тиомочевину. Концентрации тиомочевины: *1*—0,008; *2*—0,016; *3*—0,031; *4*—0,062; *5*—0,125; *6*—0,25; *7*—0,5; *8*—1 *моль/л*. Верхняя кривая—1 н. H_2SO_4 без добавки

ствовать разность потенциалов, знак которой совпадает со знаком заряда атомов, расположенных ближе к металлу*.

Для адсорбционных процессов на границе металл/раствор характерной является резко выраженная зависимость адсорбции от потенциала. Вызванное адсорбцией органических молекул понижение пограничного натяжения наблюдается обычно только в определенном интервале потенциалов, лежащем по обе стороны от потенциала нулевого заряда электрода в исходном растворе неорганического электролита (рис. 24). При достаточном удалении от нулевой точки в обе стороны снижение пограничного натяжения, а, следовательно, и адсорбция, исчезают. На рис. 27 изображена зависимость адсорбированного количества Г нормального бутилового спирта от потенциала φ при постоянных концентрациях бутилового спирта[33]. Величина Г была вычислена по уравнению (32) из значений пограничного натяжения, измеренных при постоянном потенциале в растворах 3н. KCl, содержащих различные концентрации бутилового спирта. Из рис. 27 видно, что величина Г достигает максимального зна-

* Этот результат заставляет нас предположить, что и в отсутствие посторонних молекул ориентированный слой молекул воды также может обусловить существование разности потенциалов между металлом и раствором, не исчезающей при потенциале нулевого заряда.

чения в области потенциалов, близких к потенциалу нулевого заряда*, и сходит к нулю при больших зарядах поверхности.

Такая зависимость адсорбции незаряженных молекул от потенциала кажется на первый взгляд удивительной. Она может быть, однако, объяснена, если обратить внимание на изменение емкости двойного слоя, вызываемое адсорбцией органических молекул[34]. Действительно, вычисление емкости по уравнению (25) показывает, что при тех значениях потенциала, при которых имеет место адсорбция органического вещества, емкость значительно понижена, как это непосредственно вытекает из очень

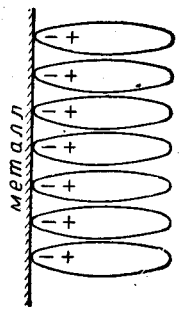


Рис. 26. Схема расположения адсорбированных дипольных молекул

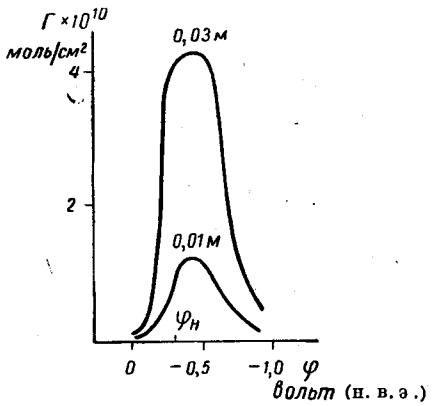


Рис. 27. Зависимость адсорбированного количества бутилового спирта Г от потенциала φ ртутного электрода. Состав растворов: 3 н. KCl+3·10⁻⁴ н. $HgCl_2$ + н.-бутиловый спирт (концентрации последнего указаны на рисунке)

пологой формы электрокапиллярной кривой в присутствии органических веществ. Емкость электрода в присутствии адсорбированного вещества может быть также измерена непосредственно (см. § 4).

На рис. 28 приведена зависимость дифференциальной емкости от потенциала для раствора Na_2SO_4, содержащего октиловый спирт, и для сравнения—та же зависимость для раствора Na_2SO_4 в отсутствие спирта[35]. Как видно, в средней части кривой, которая соответствует области адсорбции спирта, емкость сильно понижена по сравнению со значениями в исходном растворе. Кривая дифференциальной емкости на рис. 28 имеет на границах области адсорбции два резких максимума, о которых речь будет идти ниже.

Снижение емкости, вызванное адсорбцией органических молекул, указывает на то, что молекулы эти внедряются между поверхностью металла и ионами двойного слоя. Между обкладками двойного слоя возникает прослойка из органического вещества с более низким значением диэлектрической постоянной по сравнению с водой, в связи с чем емкость снижается. При этом, вероятно, возрастает также расстояние между центрами ионов первого слоя и поверхностью металла.

* Максимум адсорбируемости, однако, не совпадает полностью с точкой нулевого заряда [34]. В случае веществ, которые подобно бутиловому спирту сдвигают точку нулевого заряда в сторону более положительных потенциалов, максимум адсорбируемости лежит при слабо отрицательных значениях $\varphi_д$.

Если вводить в пространство между обкладками заряженного конденсатора тело, диэлектрическая постоянная которого меньше диэлектрической постоянной среды, заполняющей это пространство, то, как известно из электростатики, электрическое поле конденсатора этому противодействует. Подобным же образом электрическое поле ионного двойного слоя противодействует появлению на поверхности металла органических молекул, снижающих емкость двойного слоя, и при достаточной величине плотности заряда полностью останавливает процесс адсорбции.

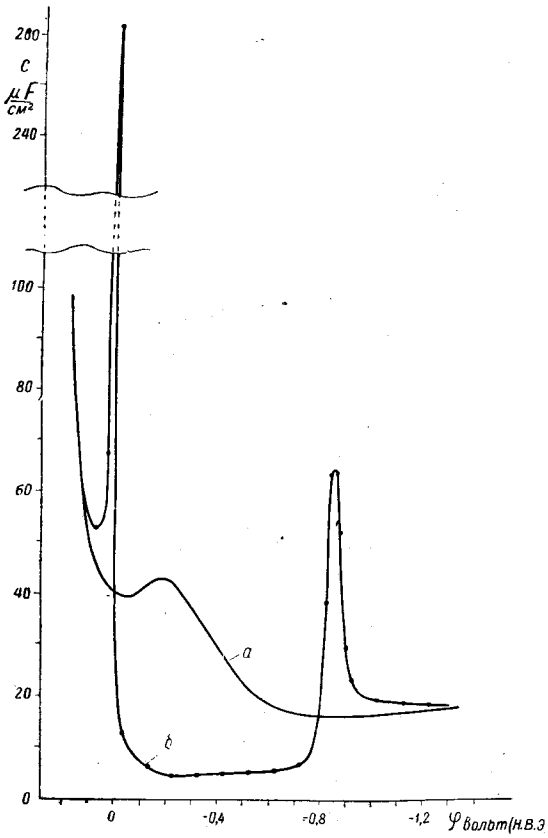


Рис. 28. Влияние поверхностно-активных веществ на дифференциальную емкость C ртутного электрода: *а*—1 н. Na_2SO_4; *б*—тот же раствор с добавкой октилового спирта

Явление это во многих отношениях напоминает также высаливание органических веществ из водных растворов при введении в них значительных количеств электролитов. Снижению растворимости вещества с меньшей диэлектрической постоянной, вызванному электрическими полями ионов, в интересующем нас случае соответствует снижение адсорбируемости.

Количественная трактовка этого явления может быть легко дана на основе уравнения (32)[34].

Предположим, что переменными величинами в нашей системе являются разность потенциалов φ и концентрация адсорбирующегося вещества c. Тогда уравнение (32) сводится к следующему:

$$d\sigma = -\varepsilon\, d\varphi - RT\Gamma\, d\ln c. \tag{37}$$

Так как правая часть уравнения является полным дифференциалом, то

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \ln c}\right)_\varphi = RT\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \varphi}\right)_c. \tag{38}$$

Учитывая, что

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \ln c}\right)_\varphi = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma}\right)_\varphi \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \ln c}\right)_\varphi$$

и

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \varphi}\right)_c \left(\frac{\partial \ln c}{\partial \Gamma}\right)_\varphi = -\left(\frac{\partial \ln c}{\partial \varphi}\right)_\Gamma,$$

из уравнения (38) находим

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma}\right)_\varphi = RT\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \varphi}\right)_c \left(\frac{\partial \ln c}{\partial \Gamma}\right)_\varphi = -RT\left(\frac{\partial \ln c}{\partial \varphi}\right)_\Gamma. \tag{39}$$

Уравнение (39) позволяет определить, если сделать простейшие допущения о зависимости заряда от адсорбированного количества Г, как изменяется с величиной φ концентрация c, соответствующая постоянному адсорбированному количеству Г, т. е. как изменяется адсорбируемость вещества с потенциалом. Таким путем можно вывести следующее соотношение:

$$\ln \frac{c_{\varphi_a}}{c_0} = \left[\frac{1}{2} C\varphi_a^2 - \frac{1}{2} C'\varphi_a (\varphi_a - 2\varphi_в) \right] \frac{S}{RT} \qquad (40)$$

Величины c_0 и c_{φ_a} обозначают здесь концентрации, соответствующие одной и той же величине адсорбции при потенциале нулевого заряда и при потенциале, отличающемся от последнего на величину φ_a; C—емкость двойного слоя в исходном растворе электролита, которая считается постоянной, C'—емкость двойного слоя при заполнении поверхности адсорбированными молекулами, $\varphi_в$—сдвиг потенциала нулевого заряда при заполнении поверхности и S—площадь, покрываемая одним молем адсорбированного вещества в условиях заполнения.

При помощи уравнения (40) можно в удовлетворительном согласии с опытом определить форму электрокапиллярных кривых, получаемых с растворами, содержащими адсорбирующиеся вещества. Так как согласно вышесказанному $C > C'$, то при достаточно больших $|\varphi_a|$ знак правой части уравнения (40) всегда положительный; иначе говоря, при достаточно большом удалении от нулевой точки концентрация адсорбирующегося вещества, соответствующая определенному значению адсорбции, возрастает с дальнейшим удалением. Отсюда следует, что при постоянной концентрации величина адсорбции убывает с ростом $|\varphi_a|$, как это и наблюдается на опыте*.

Более детальный анализ этих соотношений приводит к выводу, что на границах области адсорбции изменение адсорбированного количества с потенциалом должно быть очень резко выражено, как это видно из рис. 27. Такой ход изменения адсорбции с потенциалом должен привести к появлению максимумов на кривой зависимости дифференциальной емкости от потенциала. Действительно, обозначим долю поверхности, занятой органическими молекулами, через θ ($\theta = \Gamma S$) и предположим для простоты, что адсорбция органических молекул не сдвигает нулевой точки. Заряд поверхности можно приближенно выразить, как сумму зарядов части поверхности $1 - \theta$, свободной от адсорбированных молекул, и части поверхности θ, ими занятой:

$$\varepsilon = C\varphi_a (1 - \theta) + C'\varphi_a \theta. \qquad (41)$$

Из уравнения (41) получаем для дифференциальной емкости выражение

$$C_d = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi} = C(1 - \theta) + C'\theta - \frac{\partial \theta}{\partial \varphi} (C - C')\varphi_a. \qquad (42)$$

Первые два члена правой части уравнения (42) дают значения емкости, лежащие между величинами емкости при $\theta = 0$ и $\theta = 1$, т. е. C и C'. Третий член связывает дифференциальную емкость с зависимостью адсорбции Г от потенциала. Как легко убедиться, на границах области адсорбции он имеет всегда положительное значение. Действительно, рассмотрим, например, левую границу области адсорбции на рис. 27.

* Высокомолекулярные органические катионы, как, например, ион $N(C_4H_9)_4^+$, ведут себя частично, как ионы, частично, как молекулы, хотя они и адсорбируются преимущественно на отрицательно заряженной поверхности; при очень больших значениях отрицательного заряда наступает их десорбция.

В этом случае θ возрастает при убывании φ_a, так что $-\frac{\partial\theta}{\partial\varphi} > 0$; далее, $\varphi_a = \varphi - \varphi_н > 0$ и, следовательно,

$$-\frac{\partial\theta}{\partial\varphi}(C-C')\varphi_a > 0.$$

На границах области адсорбции, вследствие резкого изменения адсорбции с потенциалом, абсолютная величина $\frac{\partial\theta}{\partial\varphi}$ сильно возрастает, вследствие чего на кривой зависимости $\frac{\partial\varepsilon}{\partial\varphi}$ от φ появляются резкие максимумы.

В то время как измерение электрокапиллярных кривых возможно только в случае жидких металлов, метод измерения емкости имеет более широкую область применения. Измерения дифференциальной емкости C различных твердых металлов, например, свинца, кадмия и олова в растворах, содержащих адсорбирующиеся добавки, показали, что и в этих случаях адсорбция происходит только в определенном интервале потенциалов вблизи нулевой точки данного металла[36]. Внутри этого интервала значения дифференциальной емкости понижены, а на границе проходят через максимум.

§ 8. АДСОРБЦИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА

Наряду с адсорбцией ионов и молекул на электрохимические свойства поверхности металлов сильно влияет также адсорбция атомов водорода и кислорода, а в некоторых случаях и других элементов.

Известно, что многие металлы, особенно металлы платиновой группы, а в определенных условиях и никель, в высокой степени обладают способностью адсорбировать водород. Физическая адсорбция водорода (т. е. адсорбция за счет сил междумолекулярного взаимодействия) при обычных температурах исчезающе мала. В химическом отношении молекула водорода является вполне насыщенной, и поэтому заметная адсорбция водорода указывает на распад молекулы водорода в процессе адсорбции на химически ненасыщенные свободные атомы. Наличие такого распада вытекает также из параллелизма, существующего между явлениями адсорбции водорода и растворения его в металлах. Как вытекает из опыта, при малых концентрациях растворенного водорода количество водорода в металле пропорционально корню квадратному из концентрации его в газовой фазе. Отсюда следует, что водород растворен в металле не в виде молекул, а в виде атомов. Этот вывод может быть перенесен и на случай адсорбции водорода.

Так как теплота диссоциации молекулы водорода равна 102 *ккал* на моль, то положительное значение теплоты адсорбции водорода возможно только в том случае, если теплота адсорбции атомарного водорода на металле превышает половину этой величины, т. е. 51 *ккал* на грамм-атом. Таким образом, заметная адсорбция водорода может наблюдаться только на металлах, обладающих значительным сродством к атому водорода.

Способность металлов адсорбировать водород сохраняется и в присутствии растворов электролитов. В этом случае для исследования свойств водорода, адсорбированного на поверхности металлического электрода, как показали работы А. Н. Фрумкина, А. И. Шлыгина и Б. В. Эршлера, может быть с успехом применен метод кривых заряжения[8, 14, 15].

Согласно § 4, для использования этого метода необходимо исключить возможность протекания электрохимических реакций за счет веществ,

содержащихся в объеме раствора. Если сообщать платиновому электроду, находящемуся в равновесии с раствором, насыщенным водородом под атмосферным давлением, положительные заряды, то растворенный молекулярный водород переходит в состояние ионов, и через электрод идет ток. В этих условиях снятие кривой заряжения невозможно. Нетрудно, однако, осуществить такие условия, при которых количество растворенного водорода было бы мало по сравнению с количеством адсорбированного. Наряду с увеличением поверхности электрода и уменьшением объема раствора (см. § 4), это достигается также снижением концентрации водорода, растворенного в электролите. Как будет показано ниже, количество водорода, адсорбированного на электроде, уменьшается при понижении его концентрации в объеме гораздо медленнее, чем количество водорода в растворе, с которым электрод находится в равновесии. Поэтому перед снятием кривой заряжения целесообразно удалить большую часть растворенного в электролите водорода, например, пропуская через него азот. При этом с электрода снимается сравнительно небольшая часть адсорбированного водорода. Сообщая электроду после этого возрастающие количества электричества Q, мы получим кривую заряжения платинового электрода, не искаженную какими-либо посторонними процессами. Такая кривая изображена на рис. 29.

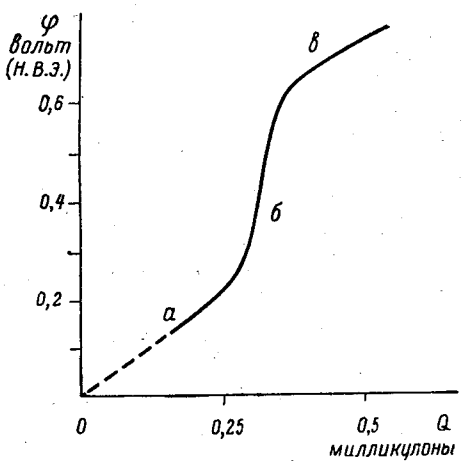


Рис. 29. Кривая заряжения платинового электрода в 1 н. HCl

Наклон кривой заряжения дает, очевидно, величину $\frac{\partial \varphi}{\partial Q}$, равную $\frac{1}{SC_d}$, где S—поверхность электрода, а C_d—его дифференциальная емкость. В случае гладкой платины истинная поверхность лишь немного превышает видимую, и из кривой заряжения может быть, таким образом, оценена величина емкости на единицу поверхности.

Как видно из рис. 29, емкость платинового электрода весьма различна при различных значениях потенциала. Кривая заряжения состоит из трех хорошо разграниченных участков *а*, *б* и *в*. Емкость платинового электрода на среднем участке кривой составляет 20—50 $\mu F/см^2$, т. е. приближается по своей величине к емкости ртутного электрода. На участке *а* электрод обладает значительно большей емкостью—до 2 000 $\mu F/см^2$. Так как при измерении зависимости потенциала от пропущенного количества электричества мы исходим из состояния электрода, при котором на его поверхности имеется адсорбированный водород, то естественно связать наблюдаемое повышенное значение емкости со снятием адсорбированного водорода с поверхности платины. Действительно, если в начальной точке кривой заряжения количество водорода, адсорбированного на единице поверхности, равнялось A_0, то для перехода к состоянию, в котором адсорбированное количество равно A, электроду нужно сообщить $(A_0-A)\,SF$ кулонов, которые тратятся на перевод адсорбированного водорода в состояние ионов, уходящих в раствор, согласно реакции

$$H_{адс} \rightarrow H^+ + e.$$

Это количество электричества складывается с тем, которое идет на заряжение двойного слоя и которое, очевидно, равно $(\varepsilon - \varepsilon_0) S$, где значения плотности заряда ε_0 и ε относятся к начальному и конечному состоянию электрода. Таким образом, между количеством электричества Q, сообщенным электроду, изменением адсорбированного количества водорода и зарядом поверхности должно существовать соотношение

$$Q = (A_0 - A) SF + (\varepsilon - \varepsilon_0) S \qquad (43)$$

или в дифференциальной форме:

$$\Delta Q = -\Delta A \cdot SF + \Delta\varepsilon \cdot S. \qquad (43а)$$

Так как на участке *б* кривой заряжения емкость электрода имеет, как уже было указано, значение, близкое к обычной величине емкости двойного слоя, то адсорбция водорода в этой области очевидно мала, и первый член правой части уравнения (43а) не влияет существенно на величину ΔQ (двойнослойная область кривой заряжения*).

Иначе обстоит дело на участке *а* кривой заряжения. Из сильно повышенного значения емкости следует, что в этом случае величина $-\Delta A \cdot F$ велика по сравнению с $\Delta\varepsilon$. В первом приближении можно даже считать, что практически все сообщенное электроду количество электричества тратится на снятие адсорбированного водорода, и поэтому можно определить величину $A_0 - A$ из Q.

Так как в конце участка *а* величина A обращается в нуль или делается очень малой, то таким путем можно найти и значение A для любой точки этого участка кривой заряжения. Это определение можно уточнить, оценив величину $\varepsilon - \varepsilon_0$ по наклону кривой заряжения в двойнослойной области или определив ее другим путем (например, из зависимости адсорбции ионов, связанной с образованием внешней обкладки двойного слоя, от потенциала, как это было разъяснено в § 4).

Процесс снятия адсорбированного водорода обратим. Действительно, если в какой-нибудь точке участка *а* или *б* кривой заряжения (рис. 29) переменить направление пропускаемого тока, то можно пройти кривую заряжения в обратном направлении. Опыт показывает, что получаемая при этом «катодная» кривая заряжения почти совпадает с «анодной» кривой, при снятии которой значения потенциала изменялись от более отрицательных к более положительным. Из обратимости кривой заряжения следует, что состояния, через которые проходит электрод при снятии кривой заряжения, можно с достаточным приближением рассматривать, как равновесные. Таким путем можно установить равновесную зависимость между потенциалом электрода φ и количеством адсорбированного водорода A.

Из приблизительно прямолинейного хода кривой заряжения следует, что эта зависимость также является линейной:

$$A = p - q\varphi, \qquad (44)$$

где p и q—постоянные (A убывает при возрастании φ).

Из уравнения (44) легко получить адсорбционную изотерму водорода на поверхности электрода. Действительно, величина φ может быть выражена по формуле Нернста через парциальное давление молекуляр-

---

* Более детальное рассмотрение показывает, однако, что некоторые, хотя относительно и небольшие, количества адсорбированных газов, остаются на поверхности электрода и в двойнослойной области.

ного водорода, находящегося в равновесии с электродом p_{H_2}:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2}$$

где φ^0—значение φ в данном растворе при $p_{H_2} = 1$ *атм*. Подставляя это выражение для φ в уравнение (44), получаем

$$A = a' + b' \ln p_{H_2}, \qquad (44а)$$

где a' и b'—постоянные. Рассмотрение кривой заряжения показывает, что логарифмическая зависимость выполняется в широком интервале изменения величины p_{H_2}.

Наличие такой зависимости требует специального объяснения. При адсорбции двухатомного газа, сопровождающейся диссоциацией на атомы, на однородной поверхности в отсутствие сил взаимодействия между адсорбированными атомами адсорбционная изотерма определяется следующим соотношением (уравнение Лэнгмюра):

$$A = A_\infty \frac{\omega \sqrt{p_{H_2}}}{1 + \omega \sqrt{p_{H_2}}}, \qquad (45)$$

где A_∞—предельное значение адсорбции при заполнении поверхности, а ω—постоянная. При малых заполнениях это соотношение выражает пропорциональность между A и корнем квадратным из p_{H_2}.

Наблюдаемая на опыте логарифмическая изотерма существенно отличается от изотермы, выведенной на основании приведенных выше простых допущений, а именно она дает гораздо более медленное возрастание величины A с p_{H_2}. Такое медленное возрастание показывает, что дифференциальная работа адсорбции убывает по мере заполнения поверхности. Изменение работы адсорбции может быть вызвано, например, неоднородностью поверхности. На неоднородной поверхности при малых давлениях адсорбирующегося газа заполняются более активные участки поверхности, а при больших—менее активные. Вследствие этого работа адсорбции постепенно убывает с увеличением степени заполнения.

Указанные вопросы были подробно рассмотрены советскими физикохимиками С. З. Рогинским [37] и, особенно в применении к электрохимии, М. И. Темкиным [38]. Другой причиной убывания работы адсорбции может быть наличие отталкивательных сил между адсорбированными атомами [39]. Оба эти представления при определенных допущениях приводят к логарифмической изотерме адсорбции. Заметим, что аналогичная логарифмическая зависимость между количеством поглощенного водорода и его давлением наблюдается и при растворении водорода в некоторых металлах, хорошо растворяющих водород, например, в палладии, если только концентрация растворенного водорода в металле достаточно велика (так называемая область β-фаз в системе Pd—H). Это приводит нас к выводу, что процесс адсорбции водорода в изучаемых условиях можно рассматривать как растворение водорода, ограничивающееся поверхностным слоем металла [8].

Измерение кривых заряжения позволяет обнаружить и некоторые другие интересные свойства адсорбированного водорода, в частности, зависимость энергии связи металл/водород от природы электролита. Как видно из рис. 30, на котором приведены кривые заряжения платинированного платинового электрода в растворах KOH, H_2SO_4, HCl и HBr, адсорбированный водород снимается с поверхности при значительно менее положительных потенциалах в HBr, чем, например, в H_2SO_4 и особенно в KOH.

Более детальное рассмотрение этих соотношений приводит к выводу, что присутствие анионов вблизи поверхности металла вызывает всегда снижение энергии связи Pt—H, а присутствие катионов—повышение ее. Это можно объяснить, если предположить, что связанные между собой атомы металла и водорода образуют диполи с отрицательным концом, обращенным наружу.

Методом кривых заряжения можно обнаружить наличие адсорбированных слоев водорода в присутствии растворов электролитов на металлах платиновой группы (платина, иридий, родий), а также на никеле и серебре в щелочных растворах.

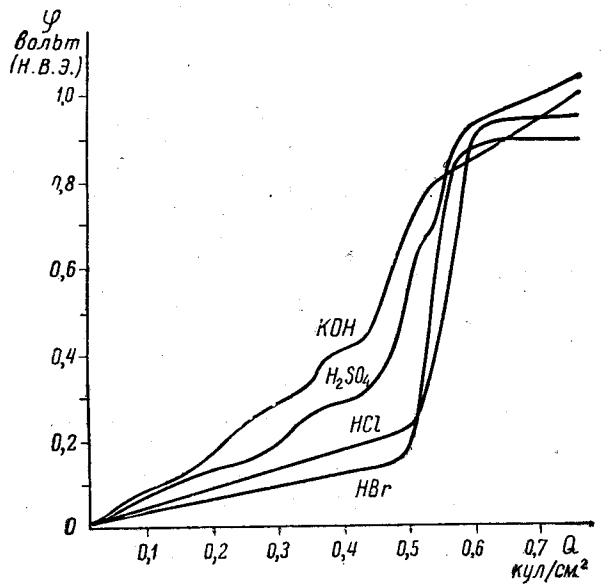


Рис. 30. Зависимость формы кривой заряжения от состава электролита: кривые заряжения в 1 н. KOH, 1 н. HCl, 1 н. HBr и 1 н. H_2SO_4

На поверхности ртути, свинца, цинка, таллия и кадмия адсорбированный водород этим и другими аналогичными электрохимическими методами обнаружить не удается, и можно считать, что в присутствии растворов электролитов на поверхности этих металлов не имеется адсорбированного водорода в измеримых количествах. Особенно тщательно было доказано практически полное отсутствие адсорбированного водорода на границе раствор/ртуть.

Как уже было указано выше, при адсорбции водорода происходит распад молекулы H_2 на атомы. Свойства адсорбированного водорода, вследствие большой величины энергии связи Me—H, однако, существенно отличаются от свойств свободного атомарного водорода. Это делается особенно ясным, если определить концентрацию свободного атомарного водорода в газовой фазе, находящегося в равновесии с адсорбированным водородом.

Так как стандартная свободная энергия реакции диссоциации молекулы водорода, которая может быть определена из спектроскопических данных, составляет 96,7 килокалорий, то потенциал водородного электрода, находящегося в равновесии не с молекулярным, а с атомарным водо-

родом, при парциальном давлении его в газовой фазе, равном атмосферному, должен равняться $-\frac{96\,700}{2 \cdot 23060} = -2{,}096\,в$.

Парциальное давление атомарного водорода в равновесии с молекулярным водородом при атмосферном давлении, а следовательно, и с адсорбированным водородом при потенциале нормального водородного электрода, таким образом, равно $10^{\frac{-2{,}1}{0{,}058}} = 10^{-35{,}5}$ *атм*.

Это давление и соответствующая ему концентрация неизмеримо малы, между тем как концентрация адсорбированного водорода, например, в случае платинового электрода, при потенциале нормального водородного электрода, как следует из кривых заряжения, весьма значительна.

В главе III мы вернемся к вопросу о зависимости энергии адсорбции от природы металла.

§ 9. АДСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА И ОКИСНЫЕ СЛОИ

Особенно глубокое влияние на электрохимические свойства металлов, как будет показано в главе VII, оказывают находящиеся на их поверхности атомы кислорода. М. Фарадей объяснил переход металлов в пассивное состояние (в котором способность металлов посылать собственные ионы в раствор снижается или полностью исчезает) появлением на их поверхности кислорода. Большое значение для обоснования кислородной теории пассивности имели исследования акад. В. А. Кистяковского [40], посвященные окисным слоям.

Как и в случае адсорбции водорода, метод кривых заряжения может быть с успехом применен к исследованию свойств адсорбированного кислорода и окисных слоев.

Из рис. 29 и 30 видно, что при анодной поляризации платинового электрода после прохождения участка кривой заряжения, в котором емкость электрода снижается до значений, соответствующих емкости двойного слоя, наклон кривой заряжения вновь уменьшается, т. е. емкость электрода увеличивается. Это повышение емкости связано с посадкой на поверхность атомов кислорода*, возникающих за счет разряда молекул воды или ионов гидроксила по реакциям

$$H_2O \rightarrow O_{адс} + 2H^+ + 2e,$$

$$2OH^- \rightarrow O_{адс} + H_2O + 2e.$$

В случае платинового электрода в растворах H_2SO_4 и HCl кислородная и водородная части кривой заряжения четко отделены друг от друга «двойнослойной» областью. В щелочных растворах, однако, снятие водорода происходит значительно труднее, так что при потенциалах, при которых начинается посадка кислорода, еще не весь водород удален с поверхности (рис. 30); водородная и кислородная области потенциалов поэтому непрерывно переходят одна в другую.

Если в кислородной части кривой заряжения направление тока изменить на обратное, то можно снять полную катодную кривую заряжения; при этом электрод проходит через кислородную, двойнослойную и водородную области в обратной по сравнению с анодной кривой заряжения последовательности. Прямой и обратный ход кривых заряжения в этом случае, однако, не совпадают, образуя гистерезисную петлю.

---

* В растворах, содержащих ионы Cl^- и Br^-, одновременно происходит и некоторое растворение платины.

Из длины кислородного участка на катодной кривой заряжения можно, очевидно, определить количество кислорода, которое находилось на поверхности электрода в ее исходной точке. Если перед снятием кривой заряжения электрод привести в соприкосновение с кислородом, то при погружении в раствор он сразу принимает потенциал, соответствующий кислородной части кривой заряжения. Сообщая электроду отрицательные заряды, мы можем в этом случае удалить с поверхности адсорбированный кислород и определить его количество (рис. 31[58])*.

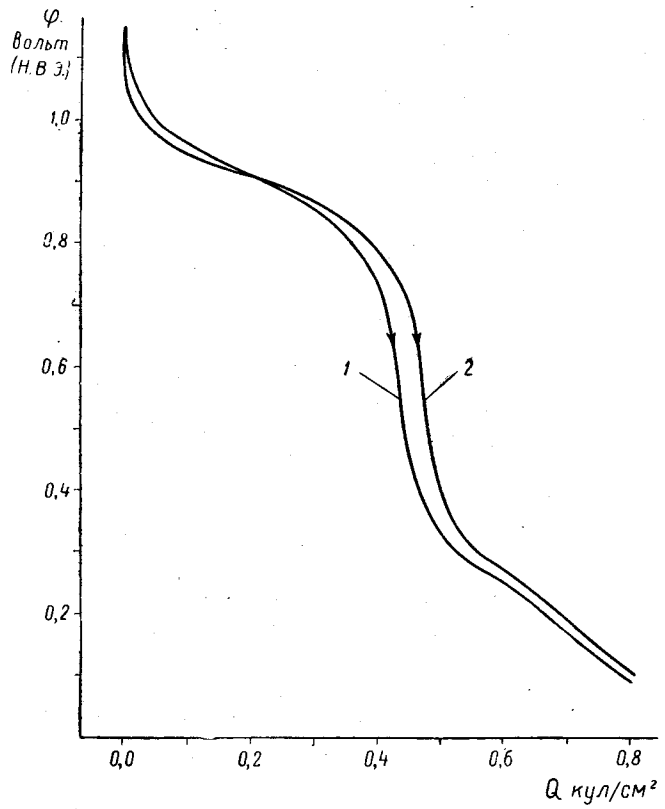


Рис. 31. Катодные кривые заряжения платинированной платины в 1 н. H_2SO_4: *1*—катодная поляризация после окисления во влажном кислороде при 18° в течение 24 часов; *2*—катодная поляризация после окисления в тех же условиях в течение 60 дней

Анодная кривая заряжения платинового электрода в кислородной области имеет такую же прямолинейную форму, как и в водородной. В других отношениях, однако, обнаруживается существенное различие между поведением адсорбированного водорода и кислорода. В то время как процессы посадки и снятия атомов водорода, как было указано выше,

* При анодном окислении гладкой платины токами большой плотности или при длительном воздействии на нее кислорода значительные количества последнего внедряются в решетку металла. Растворенный в металле кислород частично восстанавливается при снятии катодных кривых заряжения, что иногда затрудняет точное определение зависимости потенциала от количества пропущенного электричества. Явления эти не наблюдаются при применении электродов из платинированной платины.

обратимы (по крайней мере если они проводятся не слишком быстро), аналогичные процессы в случае посадки и снятия кислорода явно необратимы, и состояния, через которые проходит электрод в кислородной части кривой заряжения, нельзя рассматривать, как равновесные. Необратимость эта сказывается, в частности, в различии формы анодной и катодной кривых заряжения в кислородной области. На катодной кривой, как видно из рис. 31, в кислородной части имеется характерная задержка, соответствующая снятию большей части адсорбированного кислорода, в то время как на анодных кривых посадка кислорода приводит только к уменьшению наклона кривой заряжения, без появления такой задержки (кривые H_2SO_4 и KOH, рис. 30).

Связь между металлом и кислородом имеет полярный характер, и появление слоя адсорбированных атомов кислорода вызывает существен-

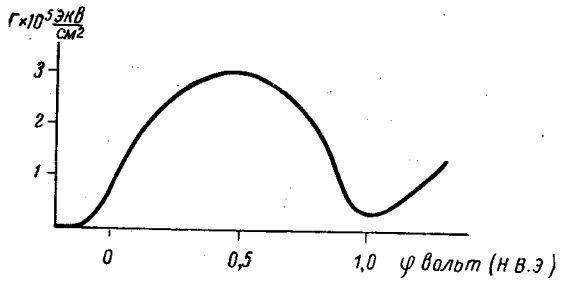


Рис. 32. Зависимость адсорбции серной кислоты платинированной платиной от потенциала

ные изменения в распределении электрических зарядов на поверхности электрода. В этом можно убедиться, исследуя зависимость адсорбции ионов на платинированной платине от потенциала электрода.

Рассмотрим случай адсорбции из разбавленного раствора H_2SO_4 (рис. 32). При потенциалах, близких к потенциалу обратимого водородного электрода, поверхность платины заряжена отрицательно. Ионная обкладка двойного слоя образована, следовательно, ионами H^+, которые образуются за счет ионизации адсорбированного водорода, и не содержит анионов SO_4^{--}; концентрация кислоты поэтому не изменяется при образовании двойного слоя. При сдвиге потенциала в положительную сторону электрод проходит через нулевую точку, поверхность его приобретает положительный заряд и начинает притягивать анионы. На этом участке кривой заряжения образование двойного слоя сопровождается, таким образом, адсорбцией кислоты из раствора. При дальнейшем повышении потенциала адсорбция кислоты должна была бы непрерывно возрастать вместе с ростом заряда поверхности. В действительности, однако, как это видно из рис. 32, она достигает максимума, после чего резко снижается, доходя почти до нуля. В нейтральных растворах адсорбция кислоты переходит на этом участке кривой заряжения в адсорбцию щелочи, иначе говоря, на образование ионной обкладки двойного слоя тратятся катионы раствора. Таким образом, несмотря на повышение положительной разности потенциалов между электродом и раствором, положительный заряд поверхности электрода снижается или даже может изменить свой знак на отрицательный.

Эта перезарядка электрода наблюдается как раз в той области потенциалов, в которой на поверхности электрода возникает слой адсорбированных атомов кислорода. Если учесть, что связь кислорода с металлом

имеет дипольный характер, и принять, что адсорбированный атом кислорода является отрицательным концом диполя, то перезарядку платинового электрода можно объяснить так же, как перезарядку поверхности ртути при специфической адсорбции анионов (см. § 7).

Действительно, адсорбированный слой атомов кислорода при дипольном характере связи платина—кислород создает положительную разность потенциалов между металлом и раствором. Благодаря значительному заполнению поверхности кислородом эта разность потенциалов достаточно велика и может превысить суммарную разность потенциалов электрод/раствор, измеренную относительно первоначального потенциала нулевого заряда. В этих условиях часть разности потенциалов, падающая на ионный двойной слой, должна иметь знак, обратный знаку суммарной разности потенциалов (рис. 33).

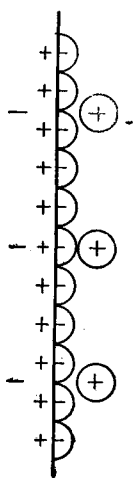


Рис. 33. Схема строения двойного слоя в присутствии адсорбированного кислорода

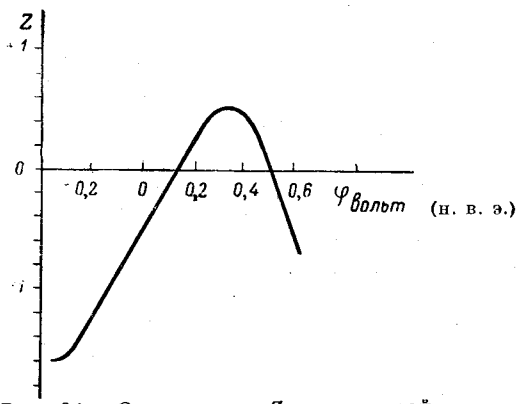


Рис. 34. Отклонение Z платиновой проволочки в $2 \cdot 10^{-5}$ н. растворе H_2SO_4 под действием внешнего электрического поля. Знак отклонения соответствует знаку заряда проволочки

Увеличение количества адсорбированного кислорода сопровождается возрастанием скачка потенциала в адсорбированном слое только до некоторого предела, как это видно из рис. 32. При сдвиге потенциала до значений выше 1 *в* адсорбция кислоты, а следовательно, и положительный заряд поверхности вновь начинают возрастать, т. е. нарушение нормального хода зависимости заряда от потенциала, вызванное появлением кислородного слоя, прекращается.

Описанный ход изменения величины заряда платины при изменении ее потенциала может быть обнаружен и наблюдениями над электрокинетическими явлениями. Золь платины, полученный распылением металла в электрической дуге в атмосфере водорода, заряжен отрицательно, в чем легко убедиться, наблюдая движение частиц под действием внешнего электрического поля. Как показали Н. А. Бах и Н. А. Балашова [41], при осторожном окислении такого золя кислородом, которое смещает потенциал платины в положительную сторону, знак заряда делается положительным, и направление движения изменяется на обратное. При дальнейшем окислении подвижность положительного золя достигает максимума, начинает убывать и проходит вторично через нулевое значе-

ние. В конце окисления мы получаем перезаряженный отрицательный золь платины, который можно приготовить и непосредственно, проводя распыление металла в присутствии кислорода.

Зависимость электрокинетического потенциала платины от разности потенциалов металл/раствор можно также проследить, наблюдая пропорциональное ему отклонение погруженной в электролит платиновой проволочки во внешнем электрическом поле. Как видно из рис. 34, при повышении разности потенциалов между платиной и раствором заряд поверхности металла меняется, переходя от стрицательных к положительным значениям; при дальнейшем повышении потенциала заряд поверхности в результате появления кислородного слоя, однако, делается вновь стрицательным.

Рассматривая кривые заряжения, можно убедиться, что адсорбированный кислород претерпевает медленные изменения во времени, приводящие к упрочнению связи между кислородом и металлом. На рис. 31 приведены две катодные кривые заряжения (*1* и *2*), снятые после посадки кислорода на поверхности платины. В случае кривой *1* окисление платины кислородом производилось в течение суток, в случае кривой *2*—60 суток. Как видно из рис. 31, несмотря на некоторое увеличение общего количества кислорода на поверхности платины во втором случае, кривая *2* в своей начальной части лежит ниже кривой *1*; иначе говоря, после такой выдержки электроду для снятия с его поверхности адсорбированного кислорода необходимо сообщить более отрицательный потенциал, что указывает на упрочнение связи кислорода с металлом.

Существенные выводы о характере связи кислорода с металлом позволяют сделать измерения контактных разностей потенциалов в вакууме. Так как вопрос о свойствах границы металл/вакуум выходит за рамки данного курса, то мы укажем только на основные результаты, которые можно получить таким путем при исследовании адсорбции кислорода на металлах из газовой фазы. Контактная разность потенциалов между неокисленным и окисленным металлом равна изменению скачка потенциала на границе металл/вакуум, вызываемому появлением слоя адсорбированного кислорода. Измерение контактной разности потенциалов показывает, что при посадке кислорода на поверхность вольфрама и платины атомы кислорода образуют отрицательные концы диполей, направленных от металла к вакууму, в согласии с выводом, к которому мы пришли при рассмотрении влияния адсорбированного кислорода на заряд поверхности платины в растворах электролитов. Такой слой затрудняет выход электронов из металла, т. е. повышает работу выхода электрона [42].

Аналогичный результат получается при адсорбции кислорода на поверхности железа при низкой температуре (—120°). Однако, если производить посадку кислорода на железо не при пониженной температуре, а, например, при 100° С, то изменение скачка потенциала в поверхностном слое металла имеет обратный знак, и работа выхода электрона не повышается, а снижается [43]. Наиболее вероятное предположение, которое может объяснить это явление, заключается в том, что при повышении температуры атомы кислорода глубже проникают в решетку металла—происходит как бы их подползание под внешний слой атомов железа, и направление дипольного скачка потенциала меняется на обратное. На возможность такого «подползания» посторонних атомов было впервые указано П. И. Лукирским и С. Рыжановым [44] для случая адсорбции водорода на поверхности калия, а также С. З. Рогинским [45] и П. Д. Данковым [46] для случая адсорбции кислорода.

При дальнейшем повышении температуры, при которой производится адсорбция кислорода на железе, количество поглощенного кислорода растет, а работа выхода вновь увеличивается. Можно предположить, что при этом вновь адсорбируемые атомы кислорода занимают наружные места, освободившиеся вследствие проникновения кислорода в решетку.

В то время как в случае водорода химическая адсорбция, повидимому, всегда сопровождается распадом молекулы H_2 на атомы, в случае кислорода (как показали в особенности исследования адсорбционных явлений на угольном электроде) в первичной стадии адсорбции одна из валентных связей между атомами, входящими в состав молекулы O_2, может сохраниться. При этом на поверхности образуются группы перекисного характера. Эти перекисные группы, однако, недолговечны и легко распадаются с образованием адсорбированных атомов [47].

Изменения, которые претерпевают адсорбированные слои кислорода, не ограничиваются распадом адсорбированных молекул O_2 на атомы и подползанием этих атомов под внешний слой атомов металла. Методом кривых заряжения можно обнаружить, что при увеличении количества адсорбированного кислорода с течением времени происходит изменение иного типа, связанное с взаимодействием между соседними группами Me—O. При этом адсорбированный слой приобретает свойства, приближающиеся к свойствам новой фазы. Для понимания явлений, наблюдающихся в этих случаях, рассмотрим сначала зависимость между потенциалом и пропущенным количеством электричества при наличии на поверхности металла фазового слоя его соединения. Если на поверхности погруженного в электролит металла находится окисел или гидрат окисла, образующие фазу, например, HgO, то в условиях равновесия потенциал электрода при определенном составе раствора должен иметь постоянное значение. Этот потенциал не зависит от количества окисного соединения, так как он определяется свободной энергией реакции образования твердой фазы из другой фазы—металла—в растворе постоянного состава, например, в нашем случае свободной энергией реакции

$$Hg + 2OH^- \rightarrow HgO + H_2O + 2e.$$

На кривой заряжения возникновению или исчезновению нового соединения, обладающего свойствами фазы, должна поэтому соответствовать горизонтальная площадка, длина которой определяется количеством прореагировавшего вещества.

Приведенное здесь рассуждение строго применимо только в том случае, если образование окисла или его восстановление происходят в равновесных условиях. Это условие часто не выполняется, что приводит к некоторым изменениям в кривой заряжения, которых мы коснемся в главе VII. Ограничимся здесь только указанием на то, что при наличии фазового окисла, покрывающего всю поверхность электрода, начало процесса восстановления, легче всего протекающего на границе между заполненными и незаполненными участками поверхности, может быть затруднено. Поэтому при сообщении электроду отрицательных зарядов потенциал переходит сначала в отрицательную сторону за значения, соответствующие установившемуся процессу восстановления, а после начала этого процесса возвращается к более положительным значениям. На кривой заряжения получается при этом характерный перескок. Указанные особенности проявляются и на кривых заряжения, приведенных на рис. 35[59] и на рис. 36.

На катодных кривых заряжения (рис. 31), полученных после окисления платинированной платины в атмосфере влажного кислорода, как

уже было упомянуто, имеются характерные задержки. В пределах этих задержек наклон кривой заряжения мал, в особенности на кривой *2*, и ход ее приближается к горизонтальному. На рис. 35 приведены катодные кривые заряжения гладкого платинового электрода, измеренные после анодного окисления. Кривая *1* получена после сравнительно слабого окисления; она по своей форме приближается к кривым рис. 31. Кривая *2* соответствует большей плотности тока и более высокому анодному потенциалу при предварительной анодной обработке. В этом случае количество кислорода на поверхности оказывается намного большим (десятки одноатомных слоев), и большая часть его более прочно связана с поверхностью. На кривой *2* имеются две задержки. В пределах второй задержки кривая заряжения почти горизонтальна, что указывает на переход к образованию окислов со свойствами новой фазы. Перед второй задержкой на кривой имеется некоторый перескок за значение потенциала, соответствующее горизонтальному участку. Такой же, даже более ярко выраженный, перескок имеется на кривой заряжения *2* рис. 36, полученной при катодном восстановлении окисленной поверхности электрода, покрытого родиевой чернью. Интересно, что

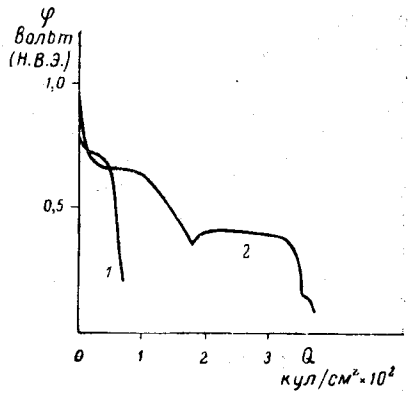


Рис. 35. Катодные кривые заряжения гладкого платинового электрода в 1 н. H_2SO_4: *1*—катодная поляризация после анодного окисления током плотностью 10^{-3} *а/см²*; *2*—катодная поляризация после анодного окисления током плотностью 10^{-1} *а/см²*

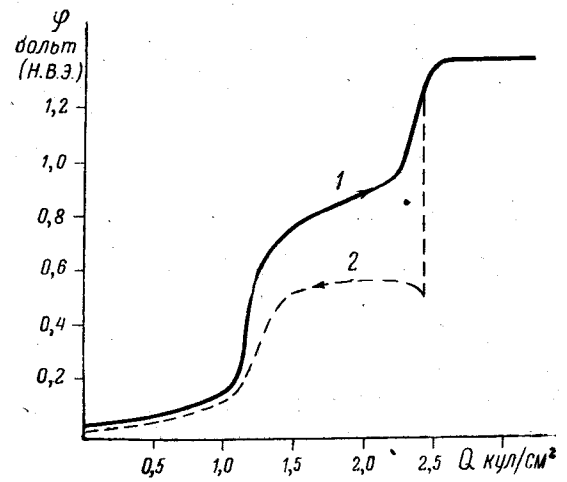


Рис. 36. Анодная (*1*) и катодная (*2*) кривые заряжения электрода, покрытого родиевой чернью, в 1 н. HCl

в этом случае фазовые свойства окисного слоя выступают при наличии такого количества кислорода, которое еще недостаточно для заполнения одноатомного слоя.

Мы рассмотрели свойства адсорбированных одноатомных слоев кислорода и более толстых слоев, являющихся переходной ступенью к новой

фазе. При исследовании электрохимических свойств металлов часто приходится иметь дело и с относительно толстыми слоями, полностью обладающими фазовыми свойствами. Такие слои могут частично или нацело закрывать поверхность металла, и для закрытой части поверхности в этом случае вместо границы металл/электролит необходимо рассматривать две поверхности раздела: металл/слой окисла (или гидрата окисла) и слой окисла/электролит. Подобные же слои могут быть образованы и труднорастворимыми солями, например, сернокислым свинцом или хлористым серебром.

Для того чтобы фазовый слой мог существовать на границе металл/раствор, очевидно необходимо, чтобы потенциал металлического электрода имел бы достаточно положительное значение, при котором восстановление вещества слоя невозможно. Так, например, обратимый потенциал свинцового электрода в 8 н. растворе H_2SO_4, насыщенном $PbSO_4$, равен—0,35 *в*; поэтому слой $PbSO_4$ на поверхности свинца в этом растворе может существовать в равновесии лишь при потенциалах, более положительных, чем—0;35 *в*; при более отрицательных потенциалах слой $PbSO_4$ должен восстанавливаться с образованием металлического свинца, как это и происходит при заряде отрицательной пластины свинцового аккумулятора. Обратимый потенциал никелевого электрода в 1 н. растворе NaOH, насыщенном $Ni(OH)_2$, равен +0,17 *в* против водородного электрода в том же растворе. При более отрицательных потенциалах, например, при обратимом водородном потенциале, на поверхности никеля уже не может быть фазового слоя $Ni(OH)_2$. Как правило, интервал значений потенциала, в котором могут существовать такие фазовые слои, не так точно отграничен; по кинетическим причинам происходят задержки как в снятии уже образовавшихся слоев (что приводит к расширению этого интервала), так и в образовании и росте слоя новой фазы.

Весьма существенно то обстоятельство, что при потенциалах, которые металлы приобретают в соприкосновении с кислородом воздуха, окислы или гидраты окислов металлов (включая и платиновые) являются при обычных температурах уже термодинамически устойчивыми. Поэтому адсорбированные слои кислорода, которые мы рассматривали, являются в известном смысле промежуточными образованиями на пути к возникновению новых химических соединений, что отражается на ряде их вышеописанных свойств. В этом отношении имеется существенное различие между адсорбированными слоями кислородных и водородных атомов, поскольку образование последних, по крайней мере в случае таких металлов, как платина, обеспечивает установление равновесия между металлом и водородом*.

Адсорбированные слои кислорода, которые получаются при взаимодействии металлов с газообразным кислородом при различных температурах и давлениях, также во многих случаях являются лишь переходной ступенью к образованию окисла. Однако рост окисной пленки, если она образует сплошной слой, плотно прилегающий к поверхности металла, часто сильно замедляется по достижении ею некоторой, иногда крайне малой, толщины.

Мы не будем здесь подробнее останавливаться на законах роста фазовых пленок, возникающих при взаимодействии металлов с газами или растворами электролитов, и вернемся к этому вопросу в главе VII; укажем

---

* Замечание это относится, очевидно, лишь к тем металлам, которые не образуют устойчивых гидридов при обычных условиях температуры и давления, как, например, Pd.

только на большое теоретическое и прикладное значение этой проблемы, которой были посвящены многочисленные научные исследования.

Существование фазовых слоев или слоев, которые по своим свойствам являются промежуточными между адсорбированными слоями и фазовыми образованиями, имеет большое влияние на электрохимическое поведение металлов. В случае адсорбционных слоев мы имели дело с изменениями электрохимических свойств границы металл/раствор; более толстые слои могут просто экранировать поверхность металла, затрудняя к ней доступ электролита, который осуществляется в этом случае только через поры в слое.

В настоящее время имеется ряд методов, позволяющих исследовать строение и свойства различного типа слоев на поверхности металлов. Значительные успехи в этом направлении были достигнуты советскими исследователями. Начало этому направлению в нашей стране было положено классическими работами акад. В. А. Кистяковского [56]. Здесь мы можем лишь вкратце перечислить важнейшие направления исследования в этой области.

Присутствие слоев, плотно прилегающих к поверхности металла, если они достаточно тонки, не изменяет его внешнего вида и остается незаметным при наблюдении поверхности металла простым глазом. Так, например, блестящая поверхность таких металлов, как железо, в обычных условиях всегда покрыта окисной пленкой. Следующий простой опыт наглядно показывает образование окисной пленки при соприкосновении железа или стали с воздухом. Как известно, обычная поверхность железа не смачивается ртутью. Однако, если разломить железо, погруженное в ртуть, так, чтобы оно не приходило в соприкосновение с воздухом, то свежая поверхность излома мгновенно смачивается.

Окисная пленка, как показал Эванс [48], в некоторых случаях может быть изолирована и сделана видимой, если осторожно растворить лежащий под ней металл при помощи реактивов, не действующих на окисную пленку. Однако более чувствительные оптические методы позволяют обнаружить окисную пленку и измерить ее толщину, не удаляя ее с поверхности металла, что имеет особое значение в случае очень тонких пленок. Таким методом является измерение эллиптической поляризации отраженного света. К исследованию пленок, образующихся при окислении металлов газообразным кислородом, этот метод был применен норвежским ученым Тронстадтом и другими [49]. Т. Н. Крылова [49] измерила таким путем скорость окисления ряда металлов при различных температурах. Метод определения толщины тонких слоев при помощи эллиптической поляризации был доведен в последнее время до большой степени совершенства Б. В. Дерягиным [50] и может найти широкое применение и при исследовании слоев на границе между металлами и электролитами при толщинах, лишь не на много превышающих молекулярные (от нескольких Å до сотен Å).

Более толстые слои, толщина которых сравнима с длиной волны света,—от нескольких сотен до нескольких тысяч Å,—делаются видимыми на поверхности металла благодаря вызываемым ими интерференционным явлениям (цвета побежалости). Если известен показатель преломления вещества пленки, то по цветам побежалости можно определить ее толщину.

Если вещество пленки является изолятором или плохим проводником, то наличие ее приводит к сильному снижению емкости электрода. Электроны в металле и ионы в растворе могут свободно подходить только к границам металла и раствора с изолирующим слоем, и при измерении емкости, например, при помощи переменного тока мы измеряем уже не емкость

двойного слоя, а емкость конденсатора, расстояние между обкладками которого определяется толщиной изолирующего слоя. При толщине слоя в 20 Å и диэлектрической постоянной, равной 5, емкость электрода составляет всего 2 $\mu F/см^2$ вместо 18—20 $\mu F/см^2$, которые наблюдаются в случае обычного двойного слоя. Окисные пленки, не образующие еще новой фазы, и даже адсорбированные одноатомные слои кислорода вызывают уже заметное снижение емкости.

Согласно уравнению (2), измерение емкости может быть использовано для определения толщины окисной пленки. При этом необходимо, однако, иметь в виду, что наличие в пленке пор, доходящих по поверхности электрода, должно вызывать по уравнению (2) значительное повышение емкости, даже если сечение этих пор составляет относительно небольшую часть поверхности электрода. Метод измерения емкости был использован для изучения окисных слоев в ряде работ [51].

Наличие окисных пленок на поверхности металла оказывает значительное влияние на электрическое сопротивление при контакте между двумя металлическими поверхностями в вакууме или атмосфере какого-либо газа. Для измерения такого сопротивления, а также пробивного напряжения окисных пленок на поверхности металлов применяется метод измерения силы постоянного тока, протекающего при наложении постепенно возрастающей величины напряжения между электродом и каплей ртути, нанесенной на сухую поверхность электрода [57]. Такие измерения позволяют проследить за процессом образования окисных пленок.

Исследование окисных слоев при помощи описанных оптических и электрических методов дает некоторые средние значения параметров. Такие средние значения не могут полностью характеризовать пленки, так как они в действительности не являются вполне однородными. В этом, в частности, можно убедиться при рассмотрении изолированной пленки при помощи электронного микроскопа; на полученных этим методом фотографиях ясно видны многочисленные поры в пленке, диаметр которых может быть очень мал, например, в пленках на алюминии—порядка 50—100 Å*. Наличие пор в пленках облегчает протекание химических и электрохимических реакций с участием основного металла, что позволяет обнаружить отдельные поры по локализации продуктов, возникающих при таких реакциях. Методы исследования структуры пленок на железе и алюминии, основанные на этом принципе, были разработаны Г. В. Акимовым и его сотрудниками [52].

Появление окисных пленок на металле в растворе электролита может привести к увеличению чувствительности электрода к действию света по сравнению с электродом, поверхность которого свободна от окисной пленки, так как поглощение энергии света происходит во всей толще окисной пленки. Благодаря полупроводниковым свойствам многих окислов поглощенная энергия может быть передана частицам на границе окисная пленка/раствор, на которой происходит электрохимическая реакция. Определение фотоэлектрохимических эффектов, например, изменения потенциала электрода или изменения плотности тока, протекающего через электрод при определенном потенциале, при действии света, в сочетании с другими электрохимическими измерениями, как показал В. И. Веселовский [53], может служить чувствительным методом исследования окисных пленок. Таким путем можно, в частности, обнаружить образование электрохимически активного окисла на Pt электроде при потенциале 1,5 *в*.

---

* Поры в пленках обычно не доходят, однако, до поверхности чистого металла, а только до более тонкой, уже сплошной пленки, его покрывающей.

Большое значение для исследования строения окисных и других слоев на поверхности металлов приобрел метод электронографии. В отличие от рентгеновских лучей, электронный пучок проникает в вещество на относительно небольшую глубину. Благодаря этому метод рассеяния электронов особенно пригоден для изучения строения тонких слоев и поверхностных пленок. Опыт показывает, что диффракция электронов в окисных и других слоях в ряде случаев приводит к появлению резко очерченных колец на фотографической пластинке, поставленной на пути электронного пучка, т. е. рассеяние электронов происходит под вполне определенными углами. Это указывает на кристаллическую структуру тонких слоев, характер которой может быть определен из электронограммы. В случае слоев, находящихся на поверхности металла, наряду с линиями окисла на электронограмме выступают, естественно, и линии самого металла.

Электронографический метод позволяет обнаружить кристаллическую структуру в очень тонких слоях (например, толщиной всего в 20 Å), состоящих лишь из немногих кристаллических ячеек. При этом обнаруживается, как показали в особенности работы П. Д. Данкова [54], что между решетками поверхностной пленки и металла, на котором она образуется, во многих случаях наблюдается определенное соответствие, которое позволяет рассматривать решетку окисла как продолжение решетки металла. Решетка окисла в этих случаях может быть получена простым раздвижением решетки металла, которое позволяет внедрить в нее посторонние атомы, например, кислорода. Такое «кристаллохимическое соответствие» (термин, предложенный П. Д. Данковым) обеспечивает прочное сцепление пленки с основным металлом. Ориентирующее действие основы приводит к тому, что в некоторых случаях (например, ZnO на Zn) тонкие слои имеют кристаллическую структуру, отличную от структуры того же окисла в нормальной объемной его форме. Применение электронографического метода показывает, что окисные слои обычно имеют кристаллическое строение, однако в некоторых случаях, например, при низкотемпературном окислении алюминия, на электронограммах удается обнаружить лишь размытые кольца, что указывает на неупорядоченную структуру окисного слоя*.

ЛИТЕРАТУРА К ВВЕДЕНИЮ

1. К тексту

1. А. Н. Фрумкин, Двойной слой и механизм электрохимических процессов, «Советская Наука» № 3, стр. 37 (1941); Диффузный и недиффузный двойной слой, «Известия АН СССР», Серия химическая, стр. 3 (1940); Поверхностные явления в электрохимии, «Успехи химии», **15**, 385 (1946); Двойной слой в электрохимии, «Успехи химии», **4**, 987 (1935).
2. The Double Layer, Сборник докладов, Trans. Far Soc., **36** (1940).
3. И. И. Жуков, Коллоидная химия, изд. ЛГУ им. А. А. Жданова (1949).
4. Б. В. Дерягин и Е. Ф. Пичугин, ДАН СССР, **68**, 53 (1949).
5. Г. Гуи, Сборник «Коагуляция коллоидов», под ред. А. И. Рабиновича и П. С. Васильева, ОНТИ (1936), стр. 99; О. Штерн, там же, стр. 109.
6. Б. В. Эршлер, ЖФХ, **20**, 679 (1946).
7. D. C. Grahame, Chem. Rev., **41**, 441 (1947); Journ. Am. El. Soc., **98**, 343 (1951).
8. А. Н. Фрумкин, Применение электрохимических методов к исследованию каталитически активных поверхностей, «Труды конференции по катализу», стр. 85 (1950); ЖФХ, **14**, 1200 (1940).
9. А. П. Соколов, ЖРФХО, Часть физическая, **19**, 191 (1887).

* Об окислении металлов см. также книгу В. И. Архарова [55].

10. М. А. Проскурнин и М. А. Ворсина, ДАН СССР, **24**, 915 (1939); М. А. Ворсина и А. Н. Фрумкин, ДАН СССР, **24**, 918 (1939); ЖФХ, **17**, 295 (1943).
11. А. Н. Фрумкин и М. А. Проскурнин, Trans. Far. Soc., **31**, 110 (1935).
12. Р. А. Колли, ЖРФХО, Физический отдел, **10**, 177 (1878).
13. Б. Н. Кабанов и Р. В. Юдкевич, ЖФХ, **13**, 813 (1939).
14. А. Н. Фрумкин и А. И. Шлыгин, «Известия АН СССР», Серия химическая, стр. 773 (1936).
15. Г. А. Деборин и Б. В. Эршлер, ЖФХ, **14**, 708 (1940).
16. Е. М. Кучинский, Р. Х. Бурштейн и А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **14**, 441 (1940); А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **5**, 240 (1934).
17. С. Д. Левина, «Успехи химии», **9**, 196 (1940).
18. С. В. Карпачев и А. Г. Стромберг, ЖФХ, **7**, 754 (1936); **17**, 1 (1943); **18**, 47 (1944).
19. П. А. Ребиндер и Е. К. Венстрем, ЖФХ, **19**, 1 (1945); ДАН СССР, **68**, 329 (1949).
20. А. Н. Фрумкин и А. В. Городецкая, Z. phys. Chem., **136**, 451 (1928).
21. Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер и А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **22**, 925 (1948).
22. Т. И. Борисова и Б. В. Эршлер, ЖФХ, **24**, 337 (1950).
23. А. В. Городецкая и Б. Н. Кабанов, ЖФХ, **4**, 529 (1933).
24. В. И. Веселовский, ЖФХ, **13**, 1543 (1939).
25. М. И. Темкин, Проблема Вольта в электрохимии, «Известия АН СССР», стр. 235 (1946).
26. I. Langmuir, Trans. Am. El. Soc., **29**, 125 (1916).
27. Я. И. Френкель, Введение в теорию металлов, ГТТИ (1948).
28. В. А. Плесков, Электродные потенциалы и энергия сольватации, «Успехи химии», **16**, 254 (1947); Б. В. Эршлер, «Успехи химии», **21**, 237 (1952).
29. А. Н. Фрумкин, «Сборник работ Химического института им. Л. Я. Карпова» № 2, 106 (1924); № 3, 3 (1924); З. А. Иофа, А. Н. Фрумкин и П. Чугунов, Acta physicochimica URSS, **1**, 883 (1935).
30. G. Gouy, Ann. chim. phys. (7) **29**, 145 (1903); Ann. phys. (9) **7**, 96 (1907); Ann. chim. phys. (8) **8**, 291 (1906); (8) **9**, 133 (1906).
31. О. А. Есин и Б. Марков, ЖФХ, **13**, 318 (1939).
32. А. Н. Фрумкин и З. А. Иофа, ЖФХ, **13**, 932 (1939).
33. Т. А. Крюкова и А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **23**, 819 (1949).
34. А. Н. Фрумкин, «Сборник работ Химического института им. Л. Я. Карпова» № 5, 3 (1926).
35. В. И. Мелик-Гайказян, ЖФХ, **26**, 560 (1952).
36. М. Лошкарев, А. Кривцов и А. Крюкова, ЖФХ, **23**, 221 (1949); Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер и А. Н. Фрумкин, там же, **22**, 925 (1948).
37. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, изд. АН СССР, стр. 15 (1948).
38. М. И. Темкин, ЖФХ, **15**, 314 (1941).
39. Н. И. Кобозев и Ю. М. Гольдфельд, ЖФХ, **10**, 261 (1937); **15** 257, 275 (1941).
40. В. А. Кистяковский, «Труды ноябрьской юбилейной сессии АН СССР, посвященной 15-й годовщине Октябрьской революции», 253 (1933).
41. Н. А. Бах и Н. А. Балашова, ЖФХ, **10**, 575 (1937); Н. А. Балашова и А. Н. Фрумкин, ДАН СССР, **20**, 449 (1938).
42. Б. М. Царев, Контактная разность потенциалов и ее влияние на работу электровакуумных приборов, ГТТИ (1949); К. Херинг и М. Никольс, Термоэлектронная эмиссия, Изд-во иностранной литературы (1950).
43. Р. Х. Бурштейн и М. Д. Сурова, ДАН СССР, **61**, 75 (1948); Р. Х. Бурштейн, М. Д. Сурова и И. А. Зайденман, ЖФХ, **24**, 214 (1950); Р. Х. Бурштейн, Н. А. Шумилова и К. А. Гольберт, ЖФХ, **13**, 1156 (1939).
44. П. И. Лукирский и С. Рыжанов, Z. f. phys., **75**, 249 (1932); П. И. Лукирский, О фотоэффекте, М.—Л. (1933).
45. С. З. Рогинский, Сборник «Проблемы кинетики и катализа», **3**, Химтеоретиздат, стр. 378 (1937).
46. П. Д. Данков, «Труды 2-й конференции по коррозии металлов», изд. АН СССР, **2**, 137 (1943); Сборник «Методы изучения катализаторов», изд. АН СССР, 45 (1948).

47. Р. Х. Бурштейн и Н. Б. Миллер, ЖФХ, **23**, 43 (1949).
48. Ю. Р. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, под ред. Г. В. Акимова, ГОНТИ (1941).
49. Сборник под ред. И. В. Гребенщикова «Просветление оптики», М. (1946); статья И. В. Обреимова; Т. Н. Крылова, «Известия АН СССР», Серия технических наук, № 10, 189 (1938).
50. В. В. Карасев и Б. В. Дерягин, ДАН СССР, **62**, 761 (1948).
51. В. В. Скорчелетти, «Труды 2-й конференции по коррозии металлов», изд. АН СССР, **1**, 61 (1943); Б. Н. Кабанов ДАН СССР, **31**, 338 (1941); А. А. Раков, Т. И. Борисова и Б. В. Эршлер, ЖФХ, **22**, 1380 (1948).
52. Г. В. Акимов, Основы учения о коррозии и зашите металлов, Металлургиздат (1946). Теория и методы исследования коррозии металлов, изд. АН СССР (1945).
53. В. И. Веселовский, ЖФХ, **21**, 983 (1947); **22**, 1427 (1948); **23**, 1025 (1949); В. И. Гинзбург и В. И. Веселовский, ЖФХ, **24**, 366 (1950); **26**, 60 (1952).
54. П. Д. Данков, «Труды 2-й конференции по коррозии металлов», изд. АН СССР, **2**, 137 (1943); «Известия сектора физико-химического анализа», **16**, 87 (1943).
55. В. И. Архаров, Окисление металлов, Металлургиздат (1945).
56. В. А. Кистяковский, Электрохимические реакции и электродные потенциалы некоторых металлов (1910); Электрохимия, часть 2 (1916).
57. Г. Б. Кларк и Г. В. Акимов, Исследования по коррозии металлов, «Труды Института физической химии АН СССР», вып. 3 (1951).
58. В. И. Нестерова и А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **26**, 1178 (1952).
59. А. Д. Обручева, ЖФХ, **26**, 1472 (1952).

2. Общая

1. А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, Одесса (1919).
2. Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, Огиз, М. (1937).
3. D. C. Grahame, Chem. Rev., **41**, 441 (1947).
4. J. A. Butler, Electrocapillarity, The Chemistry and Physics of Electrodes and other Charged Surfaces, London (1940).

Глава 1

ДИФФУЗИОННАЯ КИНЕТИКА

§ 1. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВБЛИЗИ ЭЛЕКТРОДА ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ ТОКА

Изучение кинетики электрохимических реакций начнем с вопроса о том, как происходит подача реагирующих веществ к поверхности электрода. Основное значение при этом имеют процессы диффузии растворенных веществ; поэтому этот раздел кинетики часто называют диффузионной кинетикой. Заметим, что механизм удаления продуктов реакции с поверхности электрода во многом напоминает механизм подачи реагирующего вещества; изучение этих двух процессов поэтому тесно связано между собой. В ряде случаев процессы подачи реагирующих веществ и отвода продуктов реакций определяют общую скорость электрохимических реакций. В этих условиях последние реакции протекают по законам общей диффузионной кинетики гетерогенных реакций в растворах, основы которой были заложены А.Н. Щукаревым в 1896 г. [1].

Рассмотрим гальваническую цепь, через которую проходит ток. Вначале, до включения тока, концентрация растворенных веществ (электролитов и неэлектролитов) во всех точках раствора имела одинаковое значение; на поверхности электродов наблюдались некоторые равновесные скачки потенциала. После включения тока у поверхности электродов происходят изменения состава: ионы или растворенные молекулы одного вида вступают в реакцию, ионы или молекулы другого вида образуются в результате реакций. Концентрация растворенных ионов или молекул вблизи электродов изменяется, и первоначальное распределение нарушается. При этом в растворе возникают диффузионные процессы, направленные в сторону выравнивания возникших разностей концентраций и обеспечивающие подачу реагирующих веществ к поверхности или удаление продуктов реакции от поверхности электродов. Потенциалы отдельных электродов принимают новые значения (отличные от равновесных), зависящие от силы тока, проходящего через гальваническую цепь.

Для того чтобы разобраться в процессе движения частиц в растворе, полезно сперва сделать упрощающее предположение о том, что электрохимические свойства рассматриваемого электрода не изменяются под

влиянием прохождения тока, т. е. что потенциал электрода определяется концентрацией ионов вблизи электрода точно таким же образом, как он определялся бы в равновесных условиях. Единственная поправка, которая вносится, согласно этому предположению, в формулы для равновесного потенциала, состоит в том, что исходное значение концентрации того вещества, которое определяет потенциал электрода, заменяется новым, измененным значением концентрации, а именно—тем значением, которое устанавливается вблизи поверхности электрода при прохождении тока.

Сделанное предположение является известным приближением, которое не всегда одинаково оправдывается. Можно указать случаи (например, образование амальгам многих металлов), когда оно соблюдается и когда благодаря этому легче разобраться в явлениях, связанных с движением ионов в растворе. В других случаях на эти явления накладываются дополнительные изменения, что усложняет рассмотрение общей кинетики электрохимических процессов.

Представление о значении концентрации потенциал-определяющих ионов вблизи поверхности электрода, которым мы пользовались, нуждается в уточнении. Представим себе металлический электрод, например, серебряный, погруженный в раствор своей соли. У поверхности электрода, как это было разобрано в введении, имеется двойной электрический слой, в котором нарушается равномерное распределение зарядов (ионов), существующее в объеме раствора. Концентрация ионов серебра в пределах двойного слоя даже в равновесных условиях отличается от объемной концентрации этих ионов; при положительном заряде поверхности электрода эта концентрация меньше, чем в толще раствора, при отрицательном заряде—больше.

Возникает вопрос о том, какое значение концентрации подставлять в выражение для равновесного потенциала

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln c_{Ag^+} . \qquad (46)$$

Очевидно, было бы неправильно внести в эту формулу значение концентрации, которое имеется в точке, лежащей в пределах двойного слоя. В этом случае необходимо было бы учесть электростатическое поле двойного слоя и изменение химического потенциала в каждой точке двойного слоя, вызванное действием этого поля. Если пользоваться формулой (46) в обычном ее виде, то в нее необходимо подставлять значение концентрации потенциал-определяющих ионов серебра на таком расстоянии от поверхности электрода, на котором можно пренебречь действием сил двойного электрического слоя.

В случае же поляризованной системы, т. е. системы, через которую проходит электрический ток, как было отмечено выше, концентрация ионов в приэлектродном слое раствора меняется с расстоянием от электрода, и в выражение для потенциала поляризованного электрода необходимо подставлять концентрацию потенциал-определяющих ионов вблизи электрода. Получается некоторое противоречие, которое вызвано тем, что термину «вблизи поверхности электрода» в обоих случаях придается разный смысл.

Нарушение распределения зарядов на поверхности электрода, вызванное электрическим полем двойного слоя, простирается в глубь раствора лишь на небольшое расстояние, равное толщине диффузного двойного слоя. Величина этого расстояния, как это уже было разобрано, зависит от общей концентрации электролита в растворе и для не очень низких концентраций электролита имеет порядок 10^{-7}—10^{-6} *см*. В прилегающей

к двойному слою зоне раствора концентрация ионов в равновесных условиях везде одинакова; в неравновесных же условиях она изменяется по некоторому закону. В обычных условиях перемешивания это изменение концентрации простирается на расстояние не меньше 10^{-3}—10^{-2} *см*; слой, в котором происходит такое изменение концентрации, вызванное электрохимической реакцией на поверхности электрода, называется, по причинам, которые будут ясны из дальнейшего, диффузионным пограничным слоем (не смешивать с диффузным двойным слоем). По сравнению с толщиной диффузионного слоя толщина двойного слоя мала. Другими словами, можно выбрать точки, которые одновременно удовлетворяли бы следующим двум условиям: во-первых, чтобы они лежали вне пределов двойного слоя, т. е. чтобы в них не наблюдалось действие электрического поля двойного слоя, и, во-вторых, чтобы они все же находились так

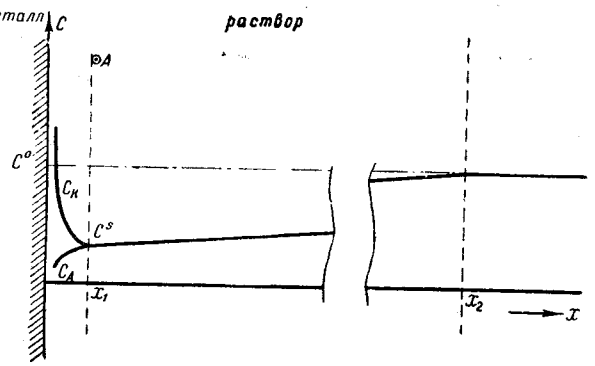


Рис. 37. Распределение концентрации электролита c^s, анионов (c_A) и катионов (c_K) в диффузной части двойного слоя и в диффузионном слое отрицательно заряженного электрода. x_1—граница диффузной части двойного слоя; x_2—граница диффузионного слоя; c^o—исходная концентрация электролита вдали от электрода

близко к поверхности электрода, чтобы с точки зрения изменения концентрации в диффузионном слое можно было бы говорить о концентрации ионов у самой поверхности электрода (точка *A* на рис. 37).

Совокупность этих требований, однако, не всегда может быть выполнена. В крайнем случае при очень низкой общей концентрации раствора у поверхности электрода толщина диффузной части двойного слоя возрастает и приближается к толщине диффузионного слоя; при этих условиях те элементарные соотношения, которые будут приведены ниже, неприменимы. Хотя такие явления иногда могут иметь место, все же практически они не имеют существенного значения для обычных условий электролиза, и сделанное выше допущение в большинстве случаев является вполне законным. Таким образом, если в дальнейшем будет использовано представление о концентрации вблизи поверхности электрода, то это представление надо понимать в макроскопическом, а не в микроскопическом смысле. Во избежание неясности мы будем при этом говорить о концентрации «вблизи поверхности электрода» или «в околоэлектродном пространстве», оставляя термин «поверхностная концентрация» для обозначения концентрации частиц на молекулярных расстояниях от границы раздела.

Как было показано А. Г. Самарцевым [2], изменение концентрации ионов вблизи поверхности электродов во время прохождения тока может

быть непосредственно обнаружено оптическим путем по изменению показателя преломления раствора. Применение чувствительного интерферометра в сочетании с поляризационным микроскопом позволяет определить величину градиента концентрации в разных участках диффузионного слоя, а также общую величину разности концентраций между точками в объеме раствора и вблизи поверхности электрода.

Перейдем к рассмотрению условий изменения концентрации при прохождении электрического тока в самом простом случае. Пусть имеется металлический электрод, например, серебряный, находящийся в капиллярной трубочке и занимающий все ее сечение. Капиллярная трубочка наполнена разбавленным раствором азотнокислого серебра и со второго, открытого конца соединяется с большим сосудом, содержащим тот же

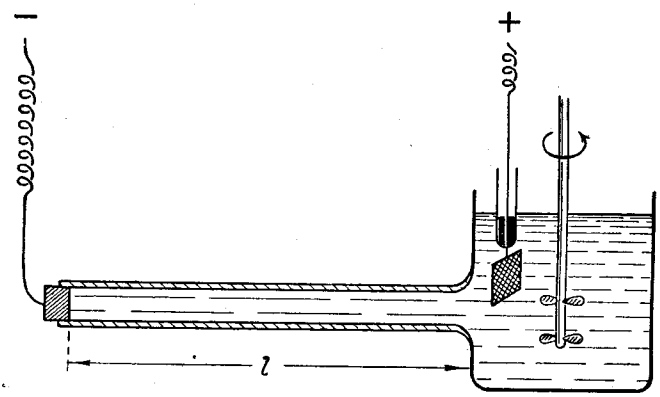


Рис. 38

раствор (рис. 38). Поскольку объем раствора в большом сосуде велик по сравнению с объемом раствора в капиллярной трубке, то при прохождении тока изменения концентрации электролита в этом сосуде незначительны, и ими можно пренебречь. Другими словами, можно принять, что концентрация ионов у открытого конца капилляра не меняется и всегда остается равной исходной концентрации ионов в растворе.

Рассмотрим сначала случай, который, как будет видно из дальнейшего, является более простым. А именно: предположим, что в растворе кроме тех ионов, которые определяют потенциал электрода и которые могут разряжаться на поверхности металла (т. е. в приведенном примере, кроме ионов соли серебра), присутствует еще в избытке посторонний электролит, не участвующий в процессе электролиза, например, избыток азотнокислого калия.

Рассмотрим условия подачи ионов серебра к поверхности электрода во время электролиза. В первый момент после включения тока ионы серебра начнут разряжаться и концентрация их около поверхности электрода будет падать. В растворе, находящемся в капилляре, возникнет некоторый градиент концентраций, приводящий к диффузии разряжаемых ионов из более отдаленных участков к поверхности электрода. Скорость диффузии ионов будет пропорциональна градиенту концентрации.

Кроме диффузии происходит движение заряженных ионов под влиянием электростатического поля в растворе. Такое движение в электрохимической литературе часто называют миграцией ионов. Электростатическое поле в растворе приводит к миграции всех ионов, как разряжающихся

на поверхности электрода, так и не разряжающихся, т. е. в указанном случае как ионов Ag^+, так и ионов K^+ и NO_3^-. Согласно сделанному допущению, концентрация ионов серебра мала по сравнению с концентрацией остальных ионов; поэтому лишь незначительная часть тока в растворе обусловлена миграцией ионов серебра. Сделанное допущение позволяет, таким образом, пренебречь миграцией ионов серебра в общем процессе подвода этих ионов к поверхности электрода.

Третьим, чрезвычайно важным фактором, от которого зависит подвод вещества к электроду, является движение самой жидкости, возникающее самопроизвольно или благодаря размешиванию раствора. Чтобы исключить его влияние, в разбираемом примере рассматривается движение ионов в капиллярной трубке, т. е. в условиях, которые исключают конвективное движение и размешивание жидкости (рис. 38).

Влияние миграции ионов и конвекции жидкости на процесс подачи реагирующих веществ к поверхности электрода будет рассмотрено в последующих разделах.

По мере прохождения тока раствор у поверхности электрода все больше обедняется ионами серебра, что в свою очередь приводит к увеличению градиента концентрации и вместе с тем к усилению подачи этих ионов путем диффузии. Через некоторое время достигаются такие условия, при которых количество ионов, исчезающих благодаря реакции разряда, становится равным тому количеству, которое подводится к поверхности электрода диффузией. Устанавливается некоторое стационарное, т. е. не изменяющееся во времени состояние; это состояние, конечно, не будет равновесным, так как оно поддерживается прохождением тока через раствор и сразу нарушается после прекращения тока.

§ 2. УРАВНЕНИЯ ДИФФУЗИИ

Для того чтобы определить закономерности, связанные с прохождением тока через раствор в стационарных условиях, необходимо решить простейшую задачу диффузионной кинетики.

Согласно законам диффузии, количество вещества m, диффундирующее за время Δt через некоторое плоское сечение, перпендикулярное к оси x, направленной в сторону возрастающих концентраций, пропорционально градиенту концентрации $\frac{\partial c}{\partial x}$, величине сечения S, а также отрезку времени Δt:

$$m = DS\frac{\partial c}{\partial x}\Delta t. \qquad (47)$$

Коэффициент пропорциональности D — коэффициент диффузии — имеет размерность квадрата длины, деленного на время; обычно он выражается в единицах *см²/сек* или *см²/сутки*. Положительным направлением диффузии мы будем считать диффузию в сторону убывающих значений концентрации.

Если концентрация диффундирующего вещества в каждой точке раствора не является постоянной величиной, а меняется во времени, то можно найти связь между скоростью ее изменения и величиной, характеризующей распределение концентрации вдоль пути диффузии. Для этой цели проведем два одинаковых параллельных сечения $S_1 = S_2$ на расстоянии dx друг от друга (рис. 39). Если градиент концентрации у первого сечения обозначить через $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_1$, то вблизи второго сечения он будет отличаться

на бесконечно малую величину, т. е. будет равняться $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_2 = \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_1 + \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dx$.

Количество вещества, диффундирующее через первое сечение, равно $m_1 = DS\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_1 \cdot \Delta t$, а количество вещества, диффундирующее через второе сечение $m_2 = DS\left\{\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_1 + \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dx\right\}\Delta t$. Скорость изменения концентрации в объеме $dv = S\,dx$, заключенном между двумя сечениями, равна отношению разности количеств втекающего и вытекающего в единицу времени вещества к величине объема dv, т. е.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{m_2 - m_1}{Sdx \cdot \Delta t}. \qquad (48)$$

Направление диффузии

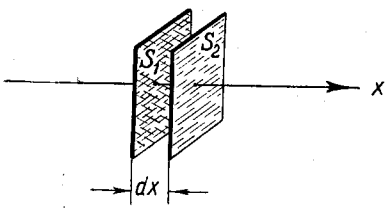


Рис. 39

Подставляя значения для m_1 и m_2, получаем следующее дифференциальное уравнение:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \qquad (49)$$

В рассматриваемом случае диффузии в капиллярной трубке через некоторое время после начала прохождения тока устанавливается стационарное состояние, т. е. концентрация в любой точке капилляра во времени делается постоянной и $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$. Из уравнения (49) вытекает, что в этом случае $\frac{\partial c}{\partial x} = \text{const}$, т. е. градиент концентрации во всех точках капилляра имеет одинаковое значение, которое, очевидно, равно $\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c^0 - c^s}{l}$, где l — длина капилляра, c^s — концентрация ионов, которая устанавливается вблизи поверхности электрода при прохождении тока, и c^0 — концентрация у открытого конца капилляра, которая совпадает с исходной концентрацией ионов в растворе до пропускания тока.

Количество ионов, диффундирующее в единицу времени к одному квадратному сантиметру поверхности электрода, равно

$$\frac{m}{S \cdot \Delta t} = D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} \qquad (50)$$

(эту величину при описании диффузионных процессов часто называют потоком диффузии). Из этой формулы легко подсчитать плотность электрического тока (т. е. силу тока, отнесенную к единице поверхности электрода), проходящего через систему. Действительно, в стационарных условиях величина тока определяется количеством продиффундировавших ионов и, чтобы вычислить плотность тока, необходимо умножить величину потока диффузии ионов на заряд иона. Если концентрация выражена в граммолях на кубический сантиметр, то величину потока диффузии необходимо умножить на nF, где n — валентность ионов *, F — число Фарадея:

$$i = nFD\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0}. \qquad (51)$$

* В общем случае, когда электрохимический процесс не сводится к разряду ионов металла, величина n обозначает число электронов на одну молекулу реагирующего вещества, исчезающих (или освобождающихся) при электродном процессе.

В случае стационарной диффузии величина плотности тока равна

$$i = nF\,D\frac{c^0 - c^s}{l}. \qquad (52)$$

Формула (52) выражает зависимость между плотностью тока, проходящего через систему, и стационарной концентрацией ионов металла у поверхности электрода c^s. Рассмотрим более подробно характер полученного выражения. При увеличении плотности тока концентрация ионов у поверхности электрода должна уменьшаться. Величина c^s может меняться, начиная от исходного значения концентрации c^0 при плотности тока, близкой к нулю, и при увеличении i может уменьшиться до нуля. В последнем случае плотность тока достигнет некоторого предельного значения, которое мы обозначим через i_d. Эту предельную плотность тока часто называют «предельным током диффузии». Она равна

$$i_d = \frac{nFDc^0}{l}, \qquad (53)$$

т. е. предельная плотность тока пропорциональна исходной концентрации ионов серебра в растворе и обратно пропорциональна длине капилляра. До тех пор пока сохраняется правильность сделанного нами допущения, согласно которому на катоде разряжаются только ионы серебра, через рассматриваемую систему нельзя пропустить ток, плотность которого превышала бы указанное предельное значение.

Так как величина коэффициента диффузии растет с температурой, то для данной системы величина предельного тока диффузии также должна возрастать с температурой, согласно соотношению

$$\frac{\partial i_d}{\partial T} = \frac{nFc^0}{l}\frac{\partial D}{\partial t} = \frac{i_d}{D}\cdot\frac{\partial D}{\partial t}. \qquad (54)$$

§ 3. УРАВНЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Пользуясь выражением для предельного тока диффузии, можно переписать формулу (52) в виде:

$$i = i_d\left(1 - \frac{c^s}{c^0}\right). \qquad (55)$$

Отсюда следует, что концентрация ионов серебра у поверхности электрода, выраженная через плотность тока, равна

$$c^s = c^0\left(1 - \frac{i}{i_d}\right). \qquad (56)$$

Зная связь между плотностью тока и концентрацией ионов у поверхности электрода, можно решить поставленную задачу о зависимости потенциала электрода от величины тока диффузии, если только предположить, как это было сделано выше, что потенциал электрода определяется по обычной термодинамической формуле

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF}\ln c^s, \qquad (46а)$$

в которой c^s—концентрация потенциал-определяющих ионов вблизи поверхности электрода.

Подставляя в эту формулу выражение для c^s из (56), получаем:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF}\ln c^0 + \frac{RT}{nF}\ln\left(1 - \frac{i}{i_d}\right). \qquad (57)$$

Часто нас интересует не самое значение потенциала, а изменение его по сравнению с тем значением, которое потенциал имел в равновесных условиях, т. е. до прохождения тока. Величина этого сдвига, которую мы обозначим через $\Delta\varphi$, обычно называется поляризацией электрода

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c^s}{c^0} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_d}\right). \qquad (58)$$

Уравнение (58), связывающее величину изменения потенциала с плотностью тока при предположении, что прохождение тока влияет на потенциал электрода только из-за изменения концентрации ионов, называется уравнением концентрационной поляризации.

Из уравнения (58) видно, что при плотности тока, близкой к нулю, величина поляризации также близка к нулю, т . е., в соответствии с вышеизложенным, при отсутствии тока не наблюдается поляризации электро-

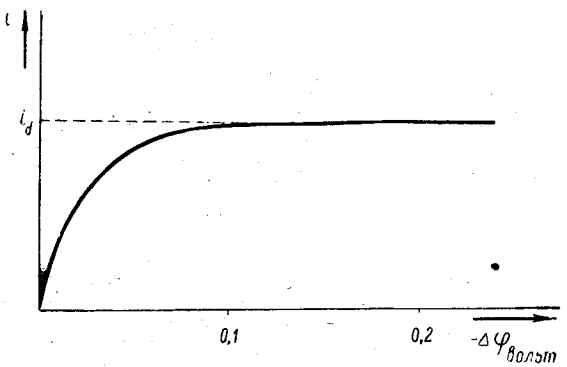


Рис. 40. Зависимость плотности тока от потенциала электрода при концентрационной поляризации.

дов. При возрастании плотности тока потенциал электрода, вследствие уменьшения поверхностной концентрации потенциал-определяющих ионов, сдвигается в отрицательную сторону, т. е. $\Delta\varphi$ принимает отрицательное значение.

При малых значениях i/i_d уравнение (58) можно заменить на следующее более простое:

$$-\Delta\varphi = \frac{RT}{nF} \frac{i}{i_d}. \qquad (58а)$$

Согласно уравнению (58а), поляризация электрода, пока она мала по сравнению с величиной $\frac{RT}{nF}$, пропорциональна величине плотности тока i и обратно пропорциональна величине предельного тока диффузии i_d.

Когда плотность тока стремится к своему предельному значению i_d, поляризация по абсолютной величине неограниченно возрастает. Такое неограниченное возрастание поляризации, естественно, лишено физического смысла. В этом выводе, однако, нет ничего удивительного, поскольку он вытекает из предположения о возможности одной единственной электрохимической реакции, которое было сделано выше. Когда концентрация ионов у поверхности электрода c^s строго равна нулю, то по термодинамической формуле (46а) потенциал электрода принимает значение $-\infty$. В действительности, однако, при возрастании величины поляризации делаются возможными новые электрохимические процессы на по-

верхности электрода (разряд других ионов или молекул), потребляющие часть тока, благодаря чему задерживается дальнейшее изменение потенциала.

На рис. 40 изображена кривая зависимости плотности тока от потенциала электрода при концентрационной поляризации, соответствующая уравнению (58). Необходимо обратить внимание на то, что в электрохимической литературе встречаются различные способы изображения поляризационных кривых, как, например, в виде зависимости силы или плотности тока от величины поляризации (рис. 40), в виде зависимости потенциала от логарифма силы или плотности тока (рис. 41) или в других видах.

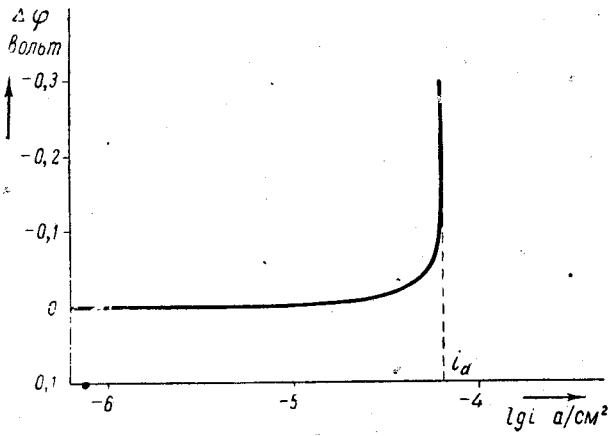


Рис. 41. Зависимость величины потенциала от логарифма плотности тока при концентрационной поляризации

Выведенные уравнения применимы только для неконцентрированных растворов. В случае концентрированных растворов возникают затруднения, заключающиеся в том, что в формулу для потенциала электрода (46а) необходимо подставлять не концентрацию потенциал-определяющих ионов вблизи электрода, а их активность.

Картина еще более осложняется тем обстоятельством, что в концентрированных растворах коэффициент диффузии уже не является постоянной, а зависит от концентрации. Вследствие этого концентрационная поляризация в концентрированных растворах не может быть точно описана при помощи простого уравнения (58).

§ 4. КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ АМАЛЬГАМ

Рассмотрим процессы диффузии и явление концентрационной поляризации при разряде ионов металла, например, ионов цинка, на ртутном катоде. В отличие от рассмотренного ранее случая, когда разряд ионов серебра приводил лишь к образованию нового слоя серебра на серебряном электроде и не менял его электрохимическую природу, при разряде ионов цинка на ртутном катоде происходит образование амальгамы цинка. Концентрация амальгамы будет наибольшей в непосредственной близости к месту электрохимической реакции, т. е. вблизи поверхности ртутного электрода, соприкасающейся с раствором. Вследствие наличия градиента

концентрации цинка в ртути начинается процесс диффузии атомов цинка с поверхности амальгамы в глубь ртутной фазы, стремящийся уравнять концентрацию цинка в амальгаме. При определенных условиях может установиться стационарное состояние, при котором количество разряжающегося в единицу времени цинка равно количеству цинка, уходящего с поверхности амальгамы вследствие диффузии.

Стационарное состояние диффузии в растворе и амальгаме можно осуществить при помощи прибора, схематически изображенного на рис. 42. Капиллярная трубка сообщается с двумя большими резервуарами, из которых один содержит чистую ртуть, второй—раствор электролита, например, $ZnCl_2$ и избыток посторонней соли. В капилляре находится

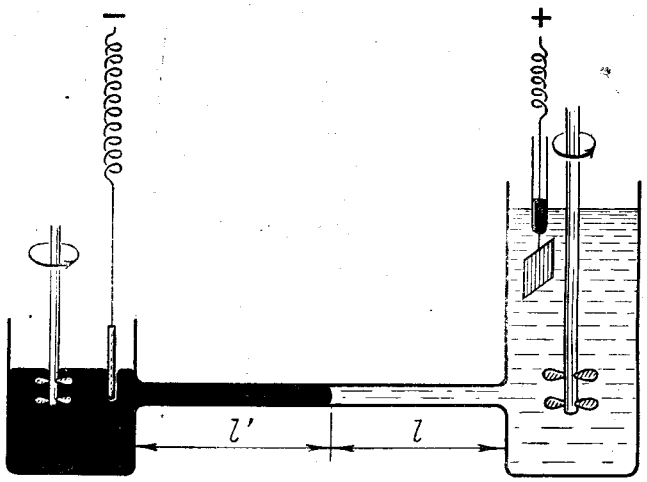


Рис. 42

ртутный мениск, на котором при прохождении тока происходит электрохимическая реакция разряда ионов цинка. Внутри капилляра происходит, с одной стороны, диффузия ионов цинка к поверхности ртутного мениска и, с другой стороны, диффузия атомов цинка от мениска к резервуару со ртутью.

Потенциал амальгамного электрода определяется не только величиной концентрации ионов цинка в точке раствора, близкой к поверхности электрода, но и концентрацией атомов цинка в амальгаме в точке, близкой к поверхности раздела амальгамы с раствором. Если обозначить концентрацию ионов в растворе через c_u^0, концентрацию амальгамы цинка через $c_м^0$, а соответствующие значения концентрации вблизи поверхности электрода через c_u^s и $c_м^s$, то для амальгамного электрода

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_u^s}{c_м^s} . \qquad (59)$$

Чтобы вывести уравнение концентрационной поляризации при образовании амальгамы, необходимо, как и раньше, связать значения концентрации вблизи поверхности с плотностью поляризующего тока.

Диффузия ионов цинка в растворе происходит по тем же законам, как и в первом рассмотренном нами примере; согласно (53) и (56) стационар-

ная концентрация ионов вблизи поверхности связана с плотностью тока соотношением

$$c_u^s = \frac{c_u^0}{i_d}(i_d - i) = \frac{l}{nFD}(i_d - i).$$

Поток диффузии цинка в амальгаме зависит от градиента концентрации цинка в амальгаме. Концентрация амальгамы вблизи границы раздела с раствором равна c_M^s; концентрация амальгамы на конце капилляра c_M^0 равна нулю, так как конец капилляра соприкасается с резервуаром с чистой ртутью. Поток диффузии поэтому просто пропорционален концентрации амальгамы вблизи поверхности электрода. Как уже говорилось, в стационарных условиях поток диффузии, выраженный в электрических единицах, равен плотности тока разряда; таким образом, между плотностью тока и стационарной концентрацией амальгамы вблизи поверхности существует простая зависимость

$$i = \frac{nFD'}{l'} c_M^s \tag{60}$$

или

$$c_M^s = \frac{l'}{nFD'} \cdot i\ ,$$

где D' — коэффициент диффузии цинка в амальгаме, l' — длина участка капилляра, наполненного амальгамой.

Подставляя эти выражения для поверхностных концентраций в термодинамическую формулу (59), получаем уравнение для потенциала поляризованного электрода, выраженного через плотность тока и величину предельного тока

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{lD'}{l'D} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i} = \text{const} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i}. \tag{61}$$

Уравнение (61) является уравнением концентрационной поляризации при наличии концентрационных изменений как в растворе, так и внутри металлической фазы.

Рассмотрим физический смысл константы, входящей в уравнение (61). Легко видеть, что эта константа равна тому потенциалу, при котором поляризующий ток достигает половины своего предельного значения, т. е. при котором $i = \frac{1}{2} i_d$. Этот потенциал, по причинам, которые будут ясны из дальнейшего, называется часто потенциалом полуволны и обозначается $\varphi_{1/2}$; таким образом,

$$\varphi = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i}\ . \tag{61a}$$

Как видно, значение потенциала полуволны не зависит от исходной концентрации раствора.

Для того чтобы провести графический анализ уравнения (61), удобно его переписать в несколько другом виде, решая его относительно плотности тока

$$i = \frac{i_d}{1 + e^{\frac{nF(\varphi - \varphi_{1/2})}{RT}}}. \tag{62}$$

На рис. 43 изображена кривая зависимости плотности поляризующего тока от потенциала электрода, соответствующая уравнению (62). Как вытекает из этого уравнения, в области потенциалов, в которой разность

$\varphi - \varphi_{1/2}$ значительно превышает величину $\frac{RT}{nF}$ (напомним, что численное значение величины $\frac{RT}{F}$ равно 25 милливольтам), ток мал по сравнению с i_d.

В области потенциалов, в которой абсолютная величина разности $\varphi - \varphi_{1/2}$ мала, происходит резкое возрастание тока при увеличении отри-

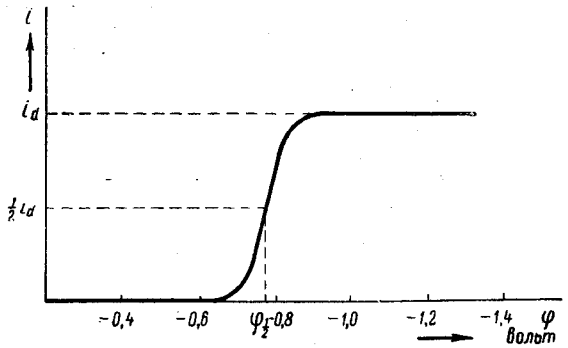


Рис. 43. Зависимость плотности тока от потенциала в случае концентрационной поляризации при образовании амальгам

цательного потенциала катода. При дальнейшем возрастании катодной поляризации величина $\varphi - \varphi_{1/2}$ принимает большие отрицательные значения, и диффузионный ток стремится к своему предельному значе-

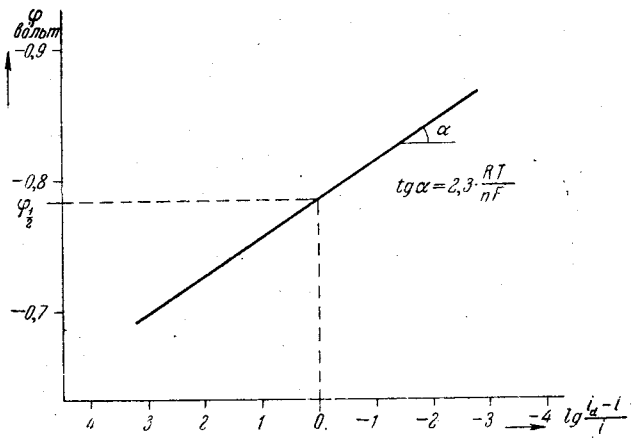


Рис. 44. Зависимость потенциала электрода от величины $\lg \frac{i_d - i}{i}$ при образовании амальгам

нию. Вся кривая зависимости плотности тока от потенциала имеет вид волны; отсюда вытекает название точки полуволны для той точки, в которой $i = \frac{1}{2} i_d$. Заметим, что кривая совершенно симметрична относительно точки полуволны.

Возможен и другой метод графического начертания кривой, соответствующей уравнению (61), который при практическом применении иногда

более удобен. Если отложить по оси ординат потенциал амальгамного электрода (или разность $\varphi - \varphi_{1/2}$), а по оси абсцисс $\lg \frac{i_d - i}{i}$, то получается прямая линия с коэффициентом наклона, равным $2{,}3 \times \frac{RT}{nF}$ (рис. 44). Откладывая экспериментальные точки на такой график, можно, в частности, определить валентность того металла, который разряжается с образованием амальгамы.

§ 5. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ПРЕДЕЛЬНЫЙ ТОК

В разобранных примерах электролиза с концентрационной поляризацией мы устранили действие электрического поля на движение разряжающихся ионов, введя в раствор избыток постороннего электролита. Рассмотрим теперь, каким образом изменяются условия подачи вещества в том случае, когда помимо градиента концентрации в растворе действует электрическое поле, и каким образом в этом случае изменится величина предельного тока.

Пусть, как и в первом примере, изучаемый серебряный электрод находится в тонкой капиллярной трубочке, заполненной раствором азотнокислого серебра, но на этот раз не содержащим азотнокислого калия. После включения тока концентрация ионов серебра вблизи катода начинает уменьшаться; одновременно уменьшается и концентрация NO_3^- ионов, которые уносятся током из капилляра. Так как в растворе нет посторонних катионов, то концентрации Ag^+ и NO_3^- остаются между собой равными, ибо в каждой точке раствора вне пределов двойного слоя, в силу электронейтральности, концентрации положительных и отрицательных ионов должны быть одинаковыми (в случае ионов одинаковой валентности). Через некоторое время после включения тока достигается стационарное состояние, при котором концентрация ионов в каждой точке раствора уже больше не меняется во времени. Так как ионы NO_3^- на поверхности серебряного катода не разряжаются, то постоянство их концентрации означает, что они в растворе не движутся ни к катоду, ни к аноду, т. е. что сумма сил, действующих на эти ионы, равна нулю.

Рассмотрим, какие силы действуют в растворе на ионы NO_3^-. Первая сила, вызывающая диффузию ионов и возникающая при наличии разности концентраций ионов в растворе, определяется градиентом осмотического давления $\frac{\partial P}{\partial x}$; сила, действующая в среднем на один ион, равна

$$f_0 = \frac{1}{cN} \frac{\partial P}{\partial x}, \qquad (63)$$

где cN равно числу ионов в единице объема (N—число Авогадро). Под действием этой осмотической силы ионы NO_3^-, так же как и ионы Ag^+, направляются к поверхности катода.

Вторая сила, действующая на ион в растворе и обусловленная электрическим полем, равна

$$f_e = \varepsilon E, \qquad (64)$$

где E—напряженность электрического поля в растворе и ε — величина заряда одновалентного иона.

Сила электрического поля, действующая на ионы NO_3^-, направлена в сторону анода, т. е. в сторону, обратную осмотической силе.

Так как в стационарном состоянии осмотическая и электрическая силы, действующие на анион, взаимно компенсируются, то

$$f_e = f_0, \tag{65}$$

т. е.

$$\frac{1}{cN}\frac{\partial P}{\partial x} = \varepsilon E. \tag{65а}$$

Исходя из этого соотношения, легко понять, как протекает движение катионов. Градиент осмотического давления катионов имеет такое же значение, как и в случае анионов. Электрическая сила, действующая на катионы, одинакова по величине и обратна по направлению электрической силе, действующей на анионы. Осмотическая и электрическая силы в случае катиона поэтому взаимно не уничтожаются, а складываются (рис. 45).

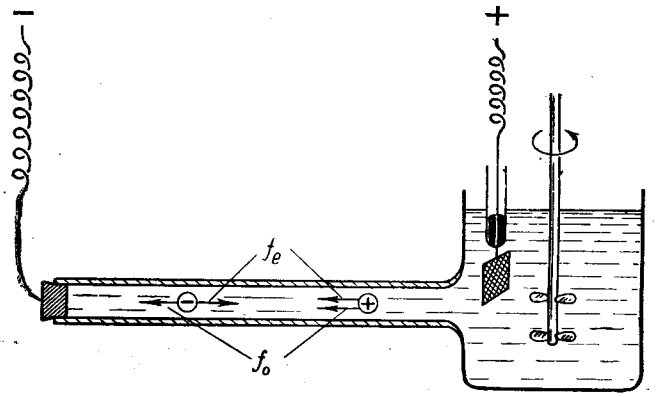


Рис. 45. Схема действия сил осмотического давления (f_0) и электростатического поля (f_e) на анионы и на катионы

В силу соотношения (65) общая сила, действующая на катионы, равна удвоенной осмотической силе. Таким образом, скорость движения ионов серебра будет в два раза больше той скорости, которая получилась бы при действии одной осмотической силы. Иначе говоря, в рассматриваемом нами случае, благодаря влиянию электрического поля в растворе, предельный ток возрастает вдвое по сравнению с предельным током, проходящим через систему при наличии избытка посторонних электролитов в растворе, как это было показано Эйкеном[3].

Заметим, что возрастание предельного тока вдвое получается только в случае одинаковой валентности катионов и анионов. В других случаях получаются другие числовые соотношения, но физическая сущность наблюдаемых явлений при этом не меняется.

Можно прийти к тому же результату иным путем, рассматривая не силы, действующие на анионы и на катионы в отдельности, а суммарную скорость движения ионов под действием этих сил. Такая трактовка является более общей и применяется при рассмотрении этих явлений в более сложных случаях. Рассмотрим движение аниона, происходящее под действием двух факторов: диффузии под действием осмотических сил и миграции под действием электрического поля. Величина потока диффузии, т. е. количество анионов, диффундирующее в единицу времени через единичное сечение, равно $D_A \frac{\partial c_A}{\partial x}$, где D_A — коэффициент диффузии анионов. Скорость движения анионов под действием электрического поля напряженности E равна $w_A = U^0_A E$, где U^0_A—так называемая абсолютная подвижность

анионов, т. е. скорость, приобретаемая ими в электрическом поле, напряженность которого равна 1 *в/см*. Количество анионов, проходящих в единицу времени через единичное сечение под действием электрической силы, очевидно, равно $c_A U_A^0 E$ (т. е. равно числу молей ионов, заключенных в цилиндре с сечением 1 *см*^{2} и длиной, численно равной U_A^0). В стационарных условиях концентрация анионов в любой точке нашей системы не меняется, т. е. количества анионов, движущихся под влиянием обоих факторов в одну и в другую сторону, взаимно компенсируются. Отсюда вытекает

$$D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} - c_A U_A^0 E = 0. \tag{66}$$

В случае катионов поток ионов, движущихся под действием осмотической и электрической сил, направлен в одну и ту же сторону. Общая величина этого потока, выраженная в электрических единицах, т. е. плотность тока, проходящего через нашу систему, очевидно равна

$$i = F\left(D_K \frac{\partial c_K}{\partial x} + c_K U_K^0 E\right). \tag{67}$$

Рассмотрим уравнения (66) и (67). В исследуемом случае электролита с ионами одинаковой валентности концентрации катионов и анионов в каждой точке раствора равны, т. е. $c_K = c_A$. Кроме концентрации в эти уравнения входят подвижности и коэффициенты диффузии анионов и катионов. Подвижности и коэффициенты диффузии, очевидно, должны быть пропорциональны, так как и те и другие величины зависят от того, какое сопротивление оказывает раствор движению данного иона. Связь между этими величинами выражается следующей формулой [4]*:

$$D_i = \frac{RT}{F} U_i^0. \tag{68}$$

Подставляя (68) в уравнения (66) и (67), находим:

$$\frac{RT}{F} \frac{\partial c}{\partial x} - cE = 0, \tag{69}$$

$$i = F U_K^0 \left(\frac{RT}{F} \frac{\partial c}{\partial x} + cE\right), \tag{70}$$

где $c = c_A = c_K$.

Отсюда получаем окончательное выражение для плотности тока:

$$i = 2 \frac{RT}{F} U_K^0 F \frac{\partial c}{\partial x} = 2FD_K \frac{\partial c}{\partial x}, \tag{71}$$

т. е. мы пришли, как и раньше, к тому выводу, что под влиянием электрического поля ток возрастает вдвое по сравнению с током диффузии.

§ 6. ОМИЧЕСКОЕ ПАДЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА В ДИФФУЗИОННОМ СЛОЕ

В разобранном случае концентрационной поляризации при отсутствии избытка индифферентного электролита в растворе при прохождении тока имеет место некоторое падение потенциала. Попытаемся вывести соотношения для разности потенциалов $\varphi_0 - \varphi_l$ на концах того слоя раствора, в котором сосредоточено изменение концентрации электролита; в приведенном примере этим слоем будет участок раствора между точкой вблизи

---

* В случае n-валентного иона величину F в уравнении (68) нужно заменить на nF.

поверхности электрода и концом капилляра, соприкасающимся с раствором в широкой части прибора.

Для этого разделим обе части уравнения (69) на c и проинтегрируем по всей длине капилляра, т. е. от $x=0$ до $x=l$

$$\int_0^l E\,dx = \frac{RT}{F}\int_0^l \frac{\partial \ln c}{\partial x}\,dx = \frac{RT}{F}\ln\frac{c^0}{c^s}. \qquad (72)$$

Левая часть—интеграл от напряженности электрического поля по пути—не что иное, как разность потенциалов $\varphi_l - \varphi_0$.

Отсюда вытекает, что искомая разность потенциалов $\Delta\varphi_{ом}$ между точкой вблизи поверхности электрода и концом капилляра равна

$$\Delta\varphi_{ом} = \varphi_0 - \varphi_l = \frac{RT}{F}\ln\frac{c^s}{c^0}. \qquad (72а)$$

Величина $\Delta\varphi_{ом}$, очевидно, отрицательна, так как ток течет от раствора к электроду.

Уравнение (72а) можно непосредственно получить, применяя к аниону электролита формулу Больцмана. Поскольку анионы неподвижны, то

$$c_A^s = c_A^0 \cdot e^{\frac{(\varphi_0-\varphi_l)F}{RT}} \qquad (73)$$

(ср. уравнение (5а)). Так как $c_A^s = c^s$ и $c_A^0 = c^0$, то из уравнения (73) непосредственно получается уравнение (72а).

Прохождение тока в электрохимической системе, связанное с концентрационными изменениями, вызывает, таким образом, не только некоторый сдвиг потенциалов электрода, называемый концентрационной поляризацией, но также и некоторое падение потенциала в приэлектродном диффузионном слое раствора, которое в случае одинаковой валентности катиона и аниона равно по величине концентрационной поляризации. На это обстоятельство необходимо обратить особое внимание, поскольку в учебниках по электрохимии оно обычно не учитывается, а в литературе часто неправильно освещается.

Интересно вернуться к случаю концентрационной поляризации при наличии избытка индифферентного электролита в растворе и рассчитать величину омического падения потенциала для этого случая. Для такого расчета целесообразно воспользоваться законом Ома. Плотность диффузионного тока, согласно формуле (52), равна $i = nFD\frac{c^0-c^s}{l}$. Для того чтобы найти падение потенциала на концах капилляра длины l, необходимо разделить величину плотности тока на электропроводность раствора и умножить на длину *

$$\varphi_l - \varphi_0 = \frac{i}{\varkappa}l = \frac{nFD(c^0-c^s)}{\varkappa}. \qquad (74)$$

Удельная электропроводность раствора, как известно, может быть выражена через концентрации, подвижности и валентности ионов в растворе

$$\varkappa = F\sum_i n_i c_i U_i^0, \qquad (75)$$

---

* Этот расчет является неполным, так как не учитывает, что в столбе жидкости с изменяющейся концентрацией существует падение потенциала и без прохождения тока вследствие различия в подвижностях ионов. В данном случае нас интересует, однако, только порядок величины $\varphi_l - \varphi_0$.

где суммирование проводится по всем ионам. Подставляя в уравнение (74) значение $\varkappa$ и заменяя D на $\frac{RT}{nF} \cdot U^0$, получаем:

$$\varphi_l - \varphi_0 = \frac{RT}{F} \cdot \frac{U^0 (c^0 - c^s)}{\sum_i n_i c_i U^0} \cdot \qquad (76)$$

В числителе этого выражения фигурирует абсолютная подвижность и концентрация разряжающегося иона, в знаменателе—абсолютные подвижности и концентрации всех ионов в растворе. При большом избытке постороннего электролита величину омического падения потенциала в диффузионном слое можно, следовательно, уменьшить до сколь угодно малой величины. Так, например, при десятикратном избытке постороннего электролита, у которого значения подвижностей ионов близки к значениям подвижностей для разряжающегося электролита, величина омического падения потенциала является величиной порядка милливольта. Если концентрация постороннего электролита мала по сравнению с концентрацией основного электролита, то при вычислении изложенным сейчас способом величины $\varphi_l - \varphi_0$ необходимо учитывать изменение электропроводности из-за уменьшения общей ионной концентрации вблизи поверхности электрода. При отсутствии постороннего электролита точный учет изменения концентрации ионов и электропроводности раствора приводит к формуле, совпадающей с формулой (73), выведенной ранее из других соображений, если еще принять во внимание падение потенциала, вызванное различием в подвижности ионов (см. примечание на стр. 75).

§ 7. РОЛЬ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ В ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССАХ

Как было видно из предыдущих разделов, сила электрического тока, который можно пропустить через покоящийся раствор, не превосходит некоторого предельного значения. Последнее относительно мало, так как в отсутствие движения жидкости перенос зарядов осуществляется только процессами диффузии и миграции ионов, скорости которых невелики.

При практическом проведении электролиза часто стремятся использовать более значительные силы тока, и для этой цели электролиз проводят не в покоящемся растворе, а при сильном его перемешивании. Собственно говоря, без особых мер предосторожности невозможно провести электролиз в совершенно покоящейся жидкости, так как даже при отсутствии постороннего перемешивания всегда наблюдается некоторое движение жидкости при прохождении тока, обусловленное неравномерным нагреванием, концентрационными изменениями и, в связи с этим, различием плотности раствора в разных точках, а также газовыделением у электродов и другими причинами. Такое естественное перемешивание сильно увеличивает предельно возможное значение силы тока. При помощи искусственного перемешивания (например, специальной мешалкой) можно еще намного увеличить скорость подвода реагирующих веществ к поверхности электрода и тем самым—силу тока, проходящего через систему.

В связи с этим возникает задача установления закономерностей диффузии в движущейся жидкости, т. е. законов конвективной диффузии. Для решения этой задачи необходимо написать уравнения движения, которые будут учитывать как перенос растворенного вещества движущейся жидкостью, так и движение растворенного вещества по отношению к жидкости. Однако при постановке вопроса в таком общем виде получается сложная система математических соотношений, которая не сразу приводит

к обозримым результатам. По этой причине интересный и практически очень важный вопрос о конвективной диффузии получал долгое время лишь грубо приближенное решение. Только в последнее время удалось достичь некоторых успехов на пути к его точному решению.

При решении любой задачи по конвективной диффузии необходимо предварительно исследовать характер движения жидкости относительно твердого электрода, на котором происходит электрохимическая реакция разряда или ионизации, и установить закон распределения скорости жидкости на разных расстояниях от поверхности электрода.

Из физики известно, что слой жидкости, непосредственно прилегающий к поверхности твердого тела, не движется по отношению к этому телу. Такой вывод, который вообще не самоочевиден, вытекает, например, из того факта, что определение вязкости жидкостей при помощи капиллярного вискозиметра дает значения, не зависящие от природы стенок капилляра. Если бы жидкость скользила относительно стенок капилляра, то в зависимости от материала применяемого капилляра получились бы разные значения скорости и, следовательно, разные значения для коэффициента вязкости *.

Отсюда вытекает, что твердое тело, находящееся в потоке жидкости, оказывает существенное влияние на характер движения жидкости и приводит к изменению ее скорости. Тормозящее действие твердого тела распространяется, однако, только на ограниченное расстояние от поверхности в глубь движущейся жидкости; за пределами этого расстояния твердое тело не влияет на распределение скоростей жидкости. Между поверхностью твердого тела, вблизи которой относительная скорость жидкости равна нулю, и точкой на большом расстоянии от нее скорость движущейся жидкости изменяется по некоторому общему закону. Такое тормозящее действие определяется только геометрической конфигурацией и макроскопическим состоянием поверхности, но не зависит от природы твердого тела.

Вопрос о влиянии перемешивания на диффузионный ток был исследован Нернстом [5]. Согласно развитой им теории, диффузия происходит в некотором слое у поверхности электрода, толщина которого равна δ. Внутри этого диффузионного слоя диффузия происходит таким образом, как будто бы движение жидкости полностью отсутствовало. На границе этого диффузионного слоя благодаря перемешиванию все время поддерживается исходная концентрация реагирующих веществ. Это соответствует простейшей картине распределения скоростей: внутри диффузионного слоя скорость движения жидкости равна нулю, на границе его она меняется скачкообразно до некоторого большого значения (рис. 46). Скорость диффузии реагирующего на поверхности электрода вещества при этих предположениях определяется по законам диффузии в покоящейся жидкости; иначе говоря, плотность тока, согласно теории Нернста, равна

$$i = \frac{nFD\,(c^0 - c^s)}{\delta}. \qquad (77)$$

Теория Нернста имеет преимущество большой простоты и наглядности, но она обладает тем существенным недостатком, что в нее входит толщина диффузионного слоя δ, которая не может быть рассчитана теоретически и физический смысл которой не ясен.

* Те уточнения положения неподвижного слоя жидкости (с точки зрения молекулярных размеров), которые мы рассматривали в § 2 введения, обычно не имеют значения при рассмотрении движения механически перемешиваемой жидкости относительно твердого тела.

Нернстом и его сотрудниками, а также другими авторами был проделан ряд работ, на основании которых были получены выводы относительно величины δ. В частности, они указали, что эту величину нельзя рассматривать как некоторую постоянную, а что для электрода данной формы она меняется с изменением скорости движения жидкости. Было найдено [6], что для электрода в виде вращающегося диска толщина диффузионного слоя связана с угловой скоростью вращения ω следующей зависимостью:

$$\delta = \frac{\text{const}}{\omega^n}, \qquad (78)$$

где $n \approx 0{,}6$.

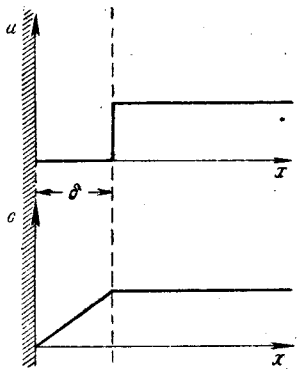


Рис. 46. Распределение скоростей (u) и концентраций (c) разряжающегося вещества в диффузионном слое по теории Нернста

Нернст предполагал, что толщина δ зависит только от скорости перемешивания и что другие факторы на нее не влияют. В частности, он предполагал, что δ при данном режиме движения является величиной постоянной, независимо от природы диффундирующего вещества.

Зная величину предельного тока и концентрацию разряжающегося вещества, можно по уравнению (77) рассчитать толщину диффузионного слоя. Такой расчет показывает, что в зависимости от скорости перемешивания эта толщина является величиной порядка 10^{-2}—10^{-3} *см*. Толщина в 10^{-3} *см* соответствует десяткам тысяч молекулярных слоев. Слой такой толщины не может удерживаться молекулярными силами на поверхности электрода в неподвижном состоянии, т. е. жидкость в диффузионном слое не может оставаться неподвижной. В этом и состоит физическая несостоятельность теории Нернста.

Попытка обойти трудности, связанные с представлением о покоящемся диффузионном слое, была сделана Эйкеном [7], который указал на необходимость рассмотрения условий движения жидкости в зоне диффузии растворенного вещества. Но теория Эйкена не является общей, а была разработана лишь для некоторых частных случаев. Кроме того, она содержит некоторые математические неправильности и неверные допущения [8].

§ 8. ТЕОРИЯ КОНВЕКТИВНОЙ ДИФФУЗИИ

Сравнительно недавно В. Г. Левичем была разработана теория диффузии и концентрационной поляризации в движущейся жидкости [8,9], которая математически достаточно строго учитывает условия движения жидкости в диффузионном слое; эта теория, несомненно, представляет первое физически и математически приемлемое решение сформулированной выше задачи.

Для того чтобы уяснить себе основные представления теории Левича, рассмотрим в качестве примера электрод в виде пластинки, вдоль которой движется струя жидкости. Как уже сказано выше, вблизи поверхности самой пластинки скорость движения жидкости равна нулю; на некотором расстоянии от пластинки жидкость движется с исходной скоростью струи, которую мы обозначим u_0. Как показывает гидродинамическая теория, развитая Прандтлем [10], внутри некоторого слоя происходит постепенное нарастание скорости от нулевой у самой поверхности твердого тела до

скорости u_0 на большом расстоянии. Распределение скорости движения жидкости в зависимости от рассстояния изображено на рис. 47 стрелками. Слой, внутри которого нарушается равномерное движение струи, называется в гидродинамике граничным слоем Прандтля; толщину его мы в дальнейшем обозначим $\delta_{гр}$.

Гидродинамическая теория показывает, что толщина граничного слоя $\delta_{гр}$ зависит от скорости движения струи относительно твердого тела u_0 и от кинематической вязкости жидкости ν (кинематическая вязкость равна отношению вязкости жидкости к ее плотности). Кроме того, для указанного примера плоского электрода, помещенного в струе жидкости, толщина граничного слоя не является постоянной для всех точек поверхности электрода, а зависит от расстояния рассматриваемой точки от точки

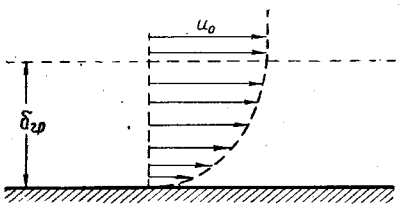


Рис. 47. Распределение скорости движения жидкости вблизи поверхности твердого тела

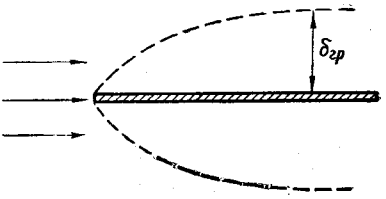


Рис. 48. Распределение толщины граничного слоя вдоль поверхности пластинки, обтекаемой жидкостью

набегания струи (рис. 48). По мере увеличения этого расстояния x толщина граничного слоя возрастает. Теория приводит к соотношению

$$\delta_{гр} \approx \sqrt{\frac{\nu x}{u_0}}. \qquad (79)$$

Нужно подчеркнуть, что гидродинамический граничный слой образуется в условиях внешнего обтекания тела только при числах Рейнольдса, больших по сравнению с единицей. Числом Рейнольдса Re называют безразмерное отношение $\frac{u_0 l}{\nu}$, где l—характерные размеры тела, например, длина плоского электрода в струе жидкости. При течении внутри трубы граничный слой образуется в ее начале и возрастает по закону (79) до тех пор, пока не заполняет всю внутренность трубы. При очень больших числах Рейнольдса (например, на пластинке $Re > 10^4$) возникает так называемый турбулентный поток, т. е. резко нестационарное вихревое течение жидкости, с характерными беспорядочными пульсирующими изменениями скорости в пространстве и во времени. В условиях турбулентного течения излагаемая простейшая теория должна быть подвергнута существенным изменениям.

Для решения диффузионной задачи нас должно интересовать не только распределение скоростей жидкости вблизи твердой пластинки, но также и распределение концентрации разряжающегося на поверхности электрода вещества, ибо, зная это распределение, можно сделать выводы отосительно закономерностей процесса диффузии.

Казалось бы, что можно уподобить граничный слой Прандтля диффузионному слою Нернста и считать, что на границе этого слоя поддерживается исходная концентрация диффундирующего вещества, в то время как внутри слоя концентрация постепенно уменьшается вплоть до нулевой концентрации на поверхности электрода (при наличии предельного

тока). Однако такое представление является неверным. Как показывает теория, развитая Левичем, толщина слоя, в котором происходит изменение концентрации диффундирующего вещества, значительно меньше толщины слоя, в котором меняется скорость движения жидкости, хотя между этими слоями и имеется некоторая аналогия. Совпадение или несовпадение толщин этих двух слоев зависит от соотношения между теми величинами, которые характеризуют соответственно процесс передачи количества движения и процесс диффузии, т. е. передачи вещества.

Передача количества движения между слоями жидкости, движущимися с различной скоростью, зависит от силы внутреннего трения и определяется кинематической вязкостью жидкости. Аналогично процесс передачи вещества между слоями раствора разной концентрации зависит от

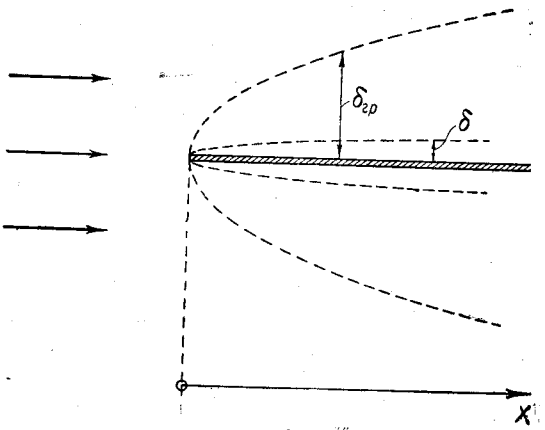


Рис. 49. Толщина граничного слоя ($\delta_{гр}$) и толщина диффузионного слоя (δ)

коэффициента диффузии растворенного вещества. В водных растворах коэффициент диффузии растворенных молекул или ионов является величиной порядка 10^{-5} *см*$^2 \cdot$ *сек*$^{-1}$; кинематическая вязкость, которая выражается в тех же единицах, принимает значения порядка 10^{-2} *см*$^2 \cdot$ *сек.*$^{-1}$, т. е. между этими величинами имеется большое численное различие. Это означает, что для того, чтобы обеспечить передачу вещества путем диффузии, нужен гораздо больший градиент, т. е. гораздо более резкое изменение концентрации в зависимости от расстояния, чем для того, чтобы обеспечить передачу количества движения при наличии градиента скорости. Вследствие этого нарушения концентрации распространяются в более тонком слое, чем нарушение скорости движения струи жидкости. Слой, в котором имеет место обеднение раствора, оказывается тем самым более тонким, чем граничный слой Прандтля (рис. 49).

Математический расчет показывает, что между толщиной диффузионного слоя δ и толщиной граничного слоя $\delta_{гр}$ существует соотношение:

$$\frac{\delta}{\delta_{гр}} \approx \left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}. \qquad (80)$$

Для водных растворов, в которых, как уже сказано, D и ν имеют значения порядка 10^{-5} и 10^{-2} *см*^{2} *сек*$^{-1}$, толщина диффузионного слоя составляет приблизительно одну десятую от толщины граничного слоя.

Сопоставляя уравнения (79) и (80), находим для толщины диффузионного слоя

$$\delta \sim D^{1/3}\nu^{1/6}x^{1/2}u_0^{-1/2}. \qquad (81)$$

Зная толщину диффузионного слоя, можно вычислить плотность тока к поверхности электрода по основным формулам диффузионной кинетики:

$$i = \frac{nFD\,(c^0 - c^s)}{\delta}, \tag{82}$$

и

$$i_d = \frac{nFDc^0}{\delta}. \tag{82а}$$

В рассматриваемой теории формула (82), однако, по своему смыслу существенно отличается от соответствующей формулы в теории Нернста (77), так как толщина δ, фигурирующая в знаменателе правой части уравнения (82), не есть толщина неподвижного слоя; напротив, в этом слое происходит постепенное нарастание скорости движения жидкости *.

Второе важное отличие по сравнению с теорией Нернста заключается в том, что величина δ зависит не только от скорости движения (перемешивания) жидкости, но также и от коэффициента диффузии разряжающегося вещества. Отсюда следует, что при одинаковых геометрических и гидродинамических условиях величина δ не является постоянной, а зависит от природы реагирующих на поверхности электрода частиц. Вещество, обладающее большим коэффициентом диффузии, успевает диффундировать к поверхности электрода из большей глубины, т. е. толщина диффузионного слоя для него больше, чем для вещества с меньшим коэффициентом диффузии. Отсюда вытекает интересное следствие о том, что плотность диффузионного тока пропорциональна коэффициенту диффузии не в первой степени, как это имело место в рассмотренных ранее случаях диффузии в покоющейся жидкости и как это принимал Нернст и для диффузии в движущейся жидкости, а коэффициенту диффузии в степени $^2/_3$:

$$i \sim nFD^{2/3} u_0^{1/2} \nu^{-1/6} x^{-1/2} (c^0 - c^s). \tag{83}$$

Правда, различие в зависимости тока диффузии от коэффициента диффузии (по теории Нернста $i \sim D$, по теории Левича $i \sim D^{2/3}$) не имеет очень большого практического значения, так как коэффициенты диффузии различных веществ колеблются в довольно узких пределах. Но все же различие это принципиально важно, поскольку оно показывает, что мы имеем дело с двумя различными картинами процесса диффузии. В то время как в теории Нернста предполагалось, что величина δ задается распределением скоростей в жидкости, в современной теории эта величина определяется уже протеканием самого процесса диффузии. Это различие выступает еще ярче при рассмотрении более сложных случаев конвективной диффузии, на чем мы здесь, однако, не можем останавливаться.

Наиболее важное отличие между обеими теориями заключается в том, что величина δ в теории Левича не вводится в качестве произвольной постоянной, как это имело место в теории Нернста, а приобретает определенный физический смысл.

§ 9. ВРАЩАЮЩИЙСЯ ДИСКОВЫЙ ЭЛЕКТРОД

Мы подробнее разобрали случай электрода в виде тонкой пластинки, находящейся в струе раствора, в первую очередь потому, что на нем нагляд-

* В связи с этим может возникнуть вопрос о законности применения уравнения (82), выведенного для случая покоящегося пристеночного слоя. Однако, как показывает расчет, распределение концентрации в движущейся жидкости вблизи поверхности электрода является почти линейным, что позволяет с достаточной степенью точности пользоваться уравнением (82).

но можно проследить характер движения жидкости. Рассмотрим в дальнейшем случай электрода в виде вращающегося диска. Электрод такой формы часто применяется при электролизе.

При быстром вращении дискового электрода вокруг оси, проведенной через его центр перпендикулярно к плоскости диска, жидкость, соприкасающаяся с центральными частями диска, отбрасывается центробежной силой к его краям. Вследствие этого около центра диска создается разрежение, и струя жидкости направляется из объема раствора к центру диска. Линии движения жидкости имеют вид, изображенный на рис. 50. Если учесть, что струя раствора из объема набегает на центр диска, то по мере продвижения к краям диска толщина граничного слоя должна была бы возрастать. С другой стороны, по мере продвижения к краям возрастает линейная скорость движения точки на диске, вследствие чего толщина эта должна уменьшиться. Легко видеть из соотношения (79), что эти два влияния взаимно компенсируются. Действительно, возрастание толщины $\delta_{гр}$ происходит пропорционально корню из расстояния от точки набегания, т. е. в данном случае корню из радиуса. Линейная скорость движения точки на диске пропорциональна радиусу, а толщина $\delta_{гр}$ обратно пропорциональна корню из линейной скорости. В итоге получается, что толщина граничного слоя Прандтля одинакова для всех точек на поверхности вращающегося диска. По этой причине гидродинамическая задача упрощается, и для этого случая диффузионную задачу можно решить до конца.

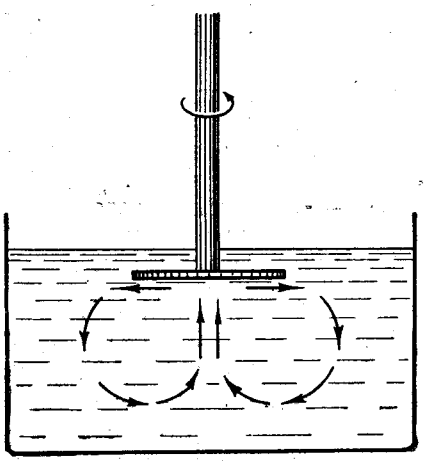


Рис. 50. Движение жидкости вблизи вращающегося дискового электрода

Первый вывод, который можно сделать, заключается в том, что диффузионный слой, так же как и граничный слой, имеет одинаковую толщину для всех точек поверхности вращающегося диска. Вследствие этого и плотность тока во всех точках одинакова. Если осаждать на вращающемся дисковом электроде какой-либо металл, например, медь, то он покрывает всю поверхность диска ровным слоем, толщина которого у краев и у центра одинакова.

Расчет дает для толщины диффузионного слоя на вращающемся дисковом электроде:

$$\delta = 1{,}62\, D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}, \qquad (84)$$

где ω — угловая скорость вращения (т. е. число оборотов в секунду, умноженное на 2π). Пользуясь этим выражением, находим для плотности тока

$$i = 0{,}62\, nFD^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} (c^0 - c^s). \qquad (85)$$

Как упоминалось, на опыте было уже давно найдено [7], что диффузионный ток вращающегося дискового электрода пропорционален примерно $\omega^{0,6}$. Небольшое отклонение между показателем 0,6, вытекающим из этих опытов, и показателем 0,5, требуемым теорией, происходит оттого, что при постановке опытов не были соблюдены условия, позволяющие избежать образования вихрей. Если принимать такие меры предосторожности, то

на опыте действительно получается показатель 0,5. Экспериментальным исследованием [11] была показана полная количественная применимость формулы (85). На рис. 51 сплошной прямой изображена вычисленная по уравнению (85) зависимость предельного тока диффузии от скорости вращения дискового электрода для случая восстановления кислорода, растворенного в 0,05 н. HCl; точками отмечены опытные значения предельного тока. Как вытекает из этих опытов, изложенную теорию конвективной диффузии можно считать установленной с полной достоверностью. Точное выражение величины тока на вращающемся дисковом электроде может быть использовано в аналитической практике для определения концентрации реагирующего вещества по измерению предельного тока.

Для электродов других видов, кроме вращающегося дискового электрода, решение задачи не может быть доведено до вычисления величин

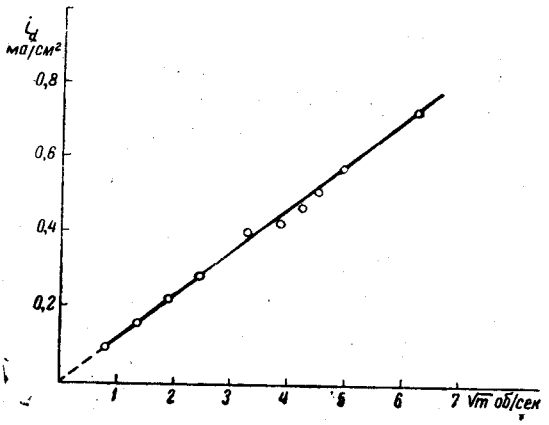


Рис. 51. Зависимость предельного диффузионного тока восстановления кислорода от скорости вращения дискового электрода (m—число оборотов дискового электрода в секунду)

числовых коэффициентов. Это связано с тем, что в этих случаях сильно усложняется гидродинамическая сторона явлений. В изложенной теории удается, однако, во всех случаях свести электрохимическую проблему к проблеме гидродинамической и тем самым раскрыть ее физический смысл до конца.

Соотношения, выведенные в §3 этой главы для величины концентрационной поляризации, сохраняют свое значение и для случая электролиза в размешиваемой жидкости; необходимо только подставить в них правильные выражения для величины предельного тока. Для случая вращающегося дискового электрода величина предельного тока находится из уравнения (85). Подобным же образом сохраняют свою силу и соотношения, выведенные в § 6 для величины омического падения потенциала в диффузионном слое. Омическое падение потенциала вне пределов диффузионного слоя, где состав раствора не изменяется во время электролиза, может быть найдено в случае электродов простой геометрической формы из величины силы тока и сопротивления электролита.

При выводе уравнений в § 7—9 мы предполагали, что конвективная диффузия не осложняется миграцией ионов. В том случае, когда электрическое поле в растворе влияет на движение реагирующих заряженных частиц (например, в отсутствие постороннего электролита), в полученные выражения для предельного тока необходимо внести соответствующие

поправки, как это было изложено в § 5. Однако, в случае размешиваемой жидкости количественный учет миграции ионов несколько отличается от случая покоящейся жидкости. Так, при разряде одновалентных катионов в размешиваемой жидкости миграция вызывает увеличение предельного тока не в два раза (см. уравнение 71), а в меньшем отношении.

§ 10. УРАВНЕНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОЙ ДИФФУЗИИ ДЛЯ ПЛОСКОГО ЭЛЕКТРОДА

В предыдущих разделах мы рассмотрели те явления, которые происходят при стационарной диффузии, т. е. при таких диффузионных процессах, скорость которых уже установилась и в дальнейшем во времени не меняется. Представляет интерес также рассмотрение диффузионных процессов, характер которых еще не установился и скорость которых во времени еще меняется. Изучение этих явлений имеет значение по двум причинам. Во-первых, в некоторых случаях мы встречаемся на практике именно с такими нестационарными процессами. Один, весьма важный случай—диффузия на капельном ртутном электроде—будет в дальнейшем подробно разобран. Во-вторых, при рассмотрении стационарных диффузионных процессов делается допущение о том, что стационарное состояние может быть достигнуто; это допущение требует доказательства, которое мы опустили в предыдущих рассуждениях. Поэтому без рассмотрения нестационарных состояний, вообще говоря, нельзя получить полную уверенность в правильности трактовки стационарных процессов.

Отметим, что первое правильное решение задачи нестационарной диффузии применительно к электрохимической проблеме было дано А. П. Соколовым (1890) [12].

Начнем рассмотрение нестационарной диффузии с самого простого случая плоского электрода, погруженного в большой объем раствора, который не перемешивается, например, серебряного электрода в растворе азотнокислого серебра в присутствии избытка индифферентного электролита. Этот раствор имеет во всех точках одинаковый состав, т. е. одинаковую концентрацию разряжающихся ионов. В некоторый момент времени, который мы обозначим $t = 0$, на электрод накладывается значительная катодная поляризация (при помощи любого вспомогательного электрода, погруженного в раствор). Если поляризация серебряного электрода достаточно велика, концентрация ионов серебра у его поверхности сразу упадет практически до нуля вследствие процесса катодного разряда ионов серебра. Одновременно начинается процесс диффузии ионов серебра из объема раствора к поверхности электрода. Задача сводится к нахождению распределения концентрации ионов в растворе в любой момент времени. Зная это распределение концентрации, можно легко вычислить величину диффузионного тока.

Эта диффузионная задача имеет аналогии в целом ряде других явлений физики, в частности, в явлениях теплопроводности. Явление диффузии в рассматриваемом нами случае полностью соответствует явлению теплопроводности в бесконечно большом теле, в котором первоначально температура во всех точках была одинакова и которое затем начинает охлаждаться ввиду того, что плоская граница тела приобретает более низкую температуру. Распределение температуры в этом теле в любой момент времени и тепловой поток в нем совершенно аналогичны распределению концентрации и диффузионному току в растворе вблизи плоского электрода.

Понятно, что рассматриваемая диффузионная задача приводит к нестационарному процессу диффузии. Первоначально во всех точках имелась одинаковая концентрация ионов; после включения тока это равномерное распределение нарушается. Нарушение концентрации сначала ограничивается областью раствора вблизи электрода, а затем распространяется на все большие расстояния от поверхности в глубь раствора. В разные моменты времени после начала нарушение распределения концентрации будет различно.

Чтобы дать количественное решение этой задачи, необходимо решить диффузионное уравнение, которое соответствует поставленным условиям.

Если обозначить расстояние от поверхности электрода по направлению, перпендикулярному поверхности, через x, то, как мы видели в § 2, дифференциальное уравнение диффузии имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \tag{86}$$

где t—время, прошедшее с начального момента процесса, и $c = c(x, t)$—концентрация ионов серебра, которая является функцией не только расстояния x, но, в отличие от случаев стационарной диффузии, также и времени t. При этом мы делаем предположение, что распределение концентрации при передвижении вдоль поверхности не меняется, т. е. что во всех точках, находящихся на одинаковом расстоянии от поверхности, концентрация в любой момент времени одинакова. Такое предположение мы вправе сделать в том случае, если мы ограничимся рассмотрением той области поверхности электрода, которая находится на достаточном расстоянии от краев электрода. Математически это условие выражается требованием, чтобы расстояние x было мало по сравнению с размерами электрода; часто это условие формулируется, как условие бесконечного размера электрода.

По условиям задачи требуется найти выражение для концентрации ионов как функции от расстояния и от времени, которое удовлетворяло бы диффузионному уравнению (86). Кроме того, искомое решение должно удовлетворять следующим краевым условиям, вытекающим из самой сущности задачи. В момент времени $t = 0$ концентрация во всех точках имеет одинаковое, исходное значение, т. е.

$$\text{при } t = 0 \qquad c = c^0. \tag{87}$$

Второе условие гласит, что в любой момент после включения поляризации концентрация ионов у самой поверхности электрода равна нулю, т. е.

$$\text{при } x = 0 \quad \text{и} \quad t > 0 \qquad c = 0. \tag{88}$$

Приведенное дифференциальное уравнение с краевыми условиями (87) и (88) хорошо известно из математической физики [13]. Решение этого уравнения имеет вид

$$c(x, t) = c^0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy. \tag{89}$$

В полученное решение входит определенный интеграл $\int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy$. Переменная y в подинтегральном выражении является вспомогательной

математической величиной. Поскольку определенный интеграл зависит только от величин нижнего и верхнего пределов, эта переменная исчезает в окончательном решении. Числовые значения этого интеграла для разных значений верхнего предела приведены в специальных таблицах. Если верхний предел обращается в бесконечность, то, как известно, интеграл принимает значение

$$\int_0^\infty e^{-y^2}dy=\frac{\sqrt{\pi}}{2}. \tag{90}$$

На рис. 52 представлена зависимость величины этого интеграла от значения верхнего предела u; из этого рисунка видно, что она меняется от нуля до $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$.

Простым дифференцированием и подстановкой производных в исходное дифференциальное уравнение легко убедиться, что полученное реше-

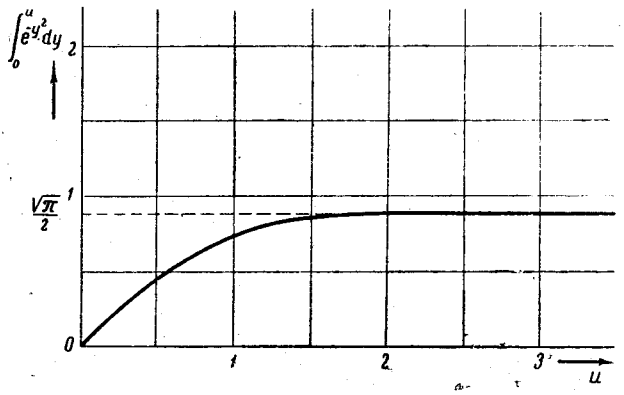


Рис. 52. График функции $f(u)=\int_0^u e^{-y^2}dy$

ние действительно удовлетворяет поставленной задаче и ее краевым условиям.

В начальный момент времени $t=0$, а также на больших расстояниях от электрода, т. е. при $x\to\infty$, верхний предел стремится к бесконечности, т. е. интеграл принимает значение $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$, и концентрация—исходное значение c^0, как это и соответствует физическим предпосылкам.

Для значений переменных $x=0$ и $t>0$ верхний предел интеграла обращается в нуль и вместе с ним, конечно, также обращается в нуль значение самого интеграла; концентрация, таким образом, равна нулю. Это соответствует краевому условию (88).

Подвергая полученное выражение (89) анализу, отметим, что оно пропорционально исходной концентрации c^0. Легко сообразить, что это так и должно быть, потому что все входящие в дифференциальное уравнение величины линейны относительно концентрации; отсюда вытекает, что если менять исходную концентрацию в каком-то отношении, то значения концентрации в любой другой момент времени будут изменены в таком же отношении.

Полученное решение имеет характерную особенность, заключающуюся в том, что интересующие нас переменные—расстояние x и время t—входят в него не независимо друг от друга, а только в виде отношения $\frac{x}{\sqrt{t}}$, т. е. при одинаковом значении этого отношения концентрация имеет одинаковое значение, независимо от значений x и t в отдельности. Таким образом, для двух точек раствора, находящихся на расстоянии x_1 и x_2 от поверхности электрода, концентрация будет одинакова для любых двух промежутков времени t_1 (в точке x_1) и t_2 (в точке x_2), удовлетворяющих условию $x_1 : x_2 = \sqrt{t_1} : \sqrt{t_2}$. Фронт диффузии продвигается, таким образом, внутри раствора на расстояние, которое пропорционально не времени, а корню квадратному из времени. Это происходит потому, что по

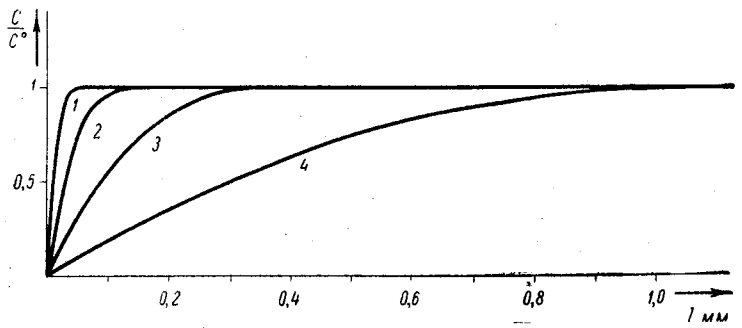


Рис. 53. Распределение концентрации реагирующего вещества вблизи поверхности плоского электрода в разные моменты времени после включения тока: *1*—через 0,1 *сек*, *2*—через 1 *сек.*, *3*—через 10 *сек.*, *4*—через 100 *сек.*

мере обеднения раствора и удаления фронта диффузии в глубь раствора градиент коцентрации уменьшается, и диффузия все больше и больше замедляется.

На рис. 53 приведена картина распределения концентрации в зависимости от расстояния от поверхности электрода в различные моменты после включения тока. По оси ординат отложена концентрация в долях исходной концентрации, т. е. отношение $\frac{c}{c^0}$. Коэффициент диффузии D условно принят равным $1 \cdot 10^{-5}$ *см*$^2 \cdot$ *сек*$^{-1}$.

Распределение концентрации вблизи электрода в разные моменты времени после включения тока может быть очень удобно найдено на опыте при помощи упомянутого в § 1 интерферометрического метода, разработанного А. Г. Самарцевым [2].

Для того, чтобы вычислить величину диффузионного тока, необходимо знать величину градиента концентрации, т. е. значение $\frac{\partial c}{\partial x}$. Поскольку нас интересует количество ионов, поступающих из раствора к поверхности электрода, необходимо воспользоваться значением производной $\frac{\partial c}{\partial x}$ при $x=0$.

Первая производная концентрации по расстоянию равна

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c^0}{\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \qquad (91)$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{c^0}{\sqrt{\pi D t}} \qquad (92)$$

и для величины тока диффузии, выраженной в электрических единицах, находим

$$i_d = \frac{nF\sqrt{D}c^0}{\sqrt{\pi t}}. \qquad (93)$$

Как видно из уравнения (93), величина тока диффузии убывает обратно пропорционально корню квадратному из времени. Если продолжать процесс электролиза длительное время, то сила тока дойдет до сколь угодно малых значений; отсюда вытекает, что в рассматриваемом случае стационарное состояние концентрационной поляризации не устанавливается.

В первоначальный момент времени при $t = 0$ плотность тока, согласно уравнению (93), достигает бесконечно большого значения. Такой результат, естественно, не имеет физического смысла. Он получился из-за упрощения, которое мы ввели, когда считали, что в момент включения тока концентрация ионов у самой поверхности электрода мгновенно падает от исходного значения c^0 до нуля. При таком упрощении в момент времени $t = 0$ получается конечная разность концентраций на бесконечно малом расстоянии, т. е. бесконечно большой градиент. На самом деле, однако, концентрация у поверхности электрода падает до нуля не мгновенно, а в течение некоторого, правда, незначительного промежутка времени, так что обеднение успевает распространиться на некоторое расстояние в глубь раствора.

Зависимость, выраженная уравнением (93), была опытно проверена в ряде работ. Е. М. Скобец и Н. С. Кавецкий [14] измерили изменение плотности тока диффузии на твердом электроде во времени. Во всех случаях они наблюдали резкий бросок тока при замыкании цепи, а затем сравнительно медленное падение тока, подчиняющееся закону

$$i \sim \frac{1}{\sqrt{t}}.$$

При выводе полученных выше уравнений предполагалось, что концентрация ионов у самой поверхности электрода равна нулю, т. е. что достигнуто предельное значение тока диффузии. Чтобы распространить полученные решения и на тот случай, когда концентрация ионов у поверхности не равна нулю, а имеет некоторое постоянное значение (отличное от исходного значения концентрации), достаточно заменить повсюду в этих решениях исходную концентрацию c^0 на разность между исходной и концентрацией вблизи поверхности $c^0 - c^s$. Формула для тока диффузии, например, перепишется в виде

$$i = \frac{nF\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}}(c^0 - c^s), \qquad (94)$$

т. е. величины для тока изменяются по сравнению с предельными величинами в $\frac{c^0 - c^s}{c^0}$ раз.

§ 11. УРАВНЕНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОЙ ДИФФУЗИИ К СФЕРИЧЕСКОМУ ЭЛЕКТРОДУ

Случай, который будет рассмотрен в настоящем параграфе, очень близок к предыдущему и отличается от него только геометрическими условиями, а именно: вместо диффузии к плоскому электроду будет рассматриваться диффузия к электроду сферической формы, погруженному в бесконечно большой объем раствора.

Обозначим радиус сферического электрода через r_0. В остальном сохраним все те предположения, которые были введены при рассмотрении предыдущей задачи. В момент времени $t=0$ концентрация ионов во всех точках раствора равна исходной концентрации; сразу после включения тока концентрация ионов вблизи поверхности начинает падать, и только на большом расстоянии сохраняется исходное значение.

При изучении процессов, происходящих вблизи сферической поверхности и зависящих только от расстояния от центра сферы, а не от выбора направления в пространстве, удобно пользоваться сферической системой координат. Очевидно, что в сформулированной нами задаче имеет место такая сферическая симметрия и что величины концентрации и градиента концентрации одинаковы для всех точек раствора, находящихся на одинаковом расстоянии от центра сферического электрода (рис. 54).

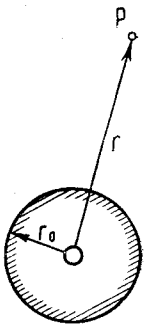


Рис. 54. r_0—радиус сферического электрода, r—расстояние точки в растворе P от центра сферического электрода

По этой причине можно рассматривать концентрацию в любой точке раствора и в любой момент времени как функцию двух переменных: времени t и длины радиуса-вектора r (т. е. расстояния от центра сферы). Первое граничное условие сохраняет такой же вид, как и для предыдущей задачи, т. е.

$$\text{при } t=0 \quad c=c^0. \tag{95}$$

Второе граничное условие принимает несколько отличный вид, так как поверхность электрода уже не характеризуется декартовой координатой $x=0$, как это было для плоской поверхности, а сферической координатой $r=r_0$; поэтому

$$\text{при } r=r_0 \text{ и при } t>0 \quad c=0. \tag{96}$$

При переходе к сферической системе координат необходимо преобразовать исходное уравнение диффузии, которое принимает вид

$$\frac{\partial c}{\partial t}=D\left[\frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial r}+\frac{\partial^2 c}{\partial r^2}\right]. \tag{97}$$

Уравнение (97) можно получить из уравнения (86) преобразованием координат из декартовых в сферические; можно также непосредственно вывести уравнения (97), если рассматривать процесс диффузии к сферической поверхности, аналогично тому, как мы это сделали при выводе уравнения (86)*.

Решение дифференциального уравнения (97) при граничных условиях, приведенных выше, имеет вид

$$c(r,t)=c^0\frac{r_0}{r}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{r-r_0}{2\sqrt{Dt}}}e^{-y^2}dy+c^0\left(1-\frac{r_0}{r}\right). \tag{98}$$

---

* Действительно, разность между потоками диффузии, входящим в сферический слой, ограниченный радиусами r и $r+dr$, и выходящим из него, равна $\frac{\partial}{\partial r}\left(4\pi r^2 D\frac{\partial c}{\partial r}\right)dr$, а объем этого слоя равен $4\pi r^2 dr$, откуда

$$\frac{\partial c}{\partial t}=\frac{1}{4\pi r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(4\pi r^2 D\frac{\partial c}{\partial r}\right)=D\left[\frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial r}+\frac{\partial^2 c}{\partial r^2}\right].$$

Это решение состоит из двух слагаемых, из которых первое совершенно аналогично решению предыдущей задачи (уравнение 89) с той лишь разницей, что в верхнем пределе интегрирования фигурирует расстояние не от плоскости, а от поверхности сферы и что коэффициент перед интегралом содержит еще добавочный множитель. Смысл второго члена уравнения (98) будет ясен из дальнейшего.

Если проанализировать полученное решение, то сразу видно, что для значений r, стремящихся к r_0, оно переходит в решение предыдущей задачи для диффузии к плоскому электроду. Физически это означает, что на очень близких расстояниях к сферической поверхности ее можно рассматривать как плоский электрод. При этом, конечно, понятие близкого расстояния к поверхности сферы означает расстояние малое по сравнению с радиусом кривизны. На расстояниях не очень малых по сравнению с размерами сферы, явления диффузии будут заметно отличаться от той картины, которая устанавливается на плоском электроде. Особенно четко выявится различие между решением для плоского электрода и для сферического электрода, если сравнивать соответствующие величины тока диффузии. Дифференцируя уравнение (98) по r, находим

$$\frac{\partial c}{\partial r} = -\frac{2r_0c^0}{r\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\frac{r-r_0}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2}dy + \frac{2r_0c^0}{r\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{2\sqrt{Dt}} e^{-\frac{(r-r_0)^2}{4Dt}} + \frac{cr_0}{r^2} \cdot \qquad (99)$$

При $r = r_0$ эта производная принимает значение

$$\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r=r_0} = \frac{c^0}{\sqrt{\pi Dt}} + \frac{c^0}{r} \cdot \qquad (99а)$$

Отсюда величина тока диффузии (в электрических единицах) равна

$$i = nFDc^0\left\{\frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} + \frac{1}{r_0}\right\} \cdot \qquad (100)$$

Это выражение также состоит из двух слагаемых, причем первое слагаемое точно соответствует выражению для тока диффузии к плоской поверхности (см. уравнение 93). Это слагаемое уменьшается обратно пропорционально корню квадратному из времени. Второе слагаемое для величины тока является постоянной величиной и от времени не зависит.

Соотношение между двумя слагаемыми уравнения (100) зависит от значения времени t. В начальные моменты времени, когда t мало, первое слагаемое значительно превосходит второе, и диффузия к поверхности капли происходит по тем же закономерностям, которые имеют место для диффузии к плоской поверхности. При увеличении значений t первый член убывает, и относительная доля тока, обусловленная вторым членом, возрастает. При дальнейшем возрастании времени ток стремится не к нулю, как в случае диффузии к плоской поверхности а к постоянной величине $i = \frac{nFDc^0}{r_0}$, т. е. диффузия переходит из нестационарного в стационарное состояние.

Можно показать, что установление стационарного состояния диффузии с величиной тока диффузии, отличной от нуля, связано не со сферической формой электрода, а с его конечными линейными размерами. Если бы мы в предыдущем параграфе взяли не бесконечную плоскость, а диск, или вообще какое-либо тело определенных размеров, находящееся в неограниченной однородной среде, то мы бы также наблюдали постепенный переход от нестационарной диффузии к стационарному состоянию.

Величина стационарного тока в этих условиях зависит от линейных размеров рассматриваемой поверхности.

Представляет интерес рассчитать для сферического электрода определенного размера интервал времени, после которого диффузия приближается к стационарному состоянию. В момент времени $t_k = \frac{r_0^2}{\pi D}$ значения стационарного и нестационарного токов диффузии (первое и второе слагаемое уравнения (100)) равны; это время может поэтому служить некоторой характеристикой перехода к стационарному состоянию диффузии. Обеднение раствора ко времени t заметно на таких расстояниях r, для которых величина $\frac{r-r_0}{2\sqrt{Dt}}$ еще невелика*. Отсюда следует, что за время t_k фронт диффузии успеет продвинуться в глубь раствора на расстояние порядка радиуса сферы. Для сферического электрода с радиусом 1 *мм* при обычных значениях коэффициента диффузии величина t_k составляет примерно 300 *сек*. Таким образом, в течение первых десятков секунд после включения тока толщина диффузионного слоя еще мала по сравнению с радиусом сферы, и для диффузии к сфере можно применить законы диффузии к плоскому электроду. Этим следствием мы в дальнейшем воспользуемся.

Установленные для электрода сферической формы закономерности позволяют нам перейти к рассмотрению важного и распространенного объекта—капельного ртутного электрода, который широко применяется для разнообразных аналитических и электрохимических измерений (см. главу II).

§ 12. ДРУГИЕ СЛУЧАИ НЕСТАЦИОНАРНОЙ ДИФФУЗИИ. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОДА ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

В предыдущих параграфах рассматривался один из случаев нестационарной диффузии, при котором у поверхности электрода устанавливается постоянное значение концентрации потенциал-определяющих ионов (в частности, равное нулю) и при котором, вследствие продвижения фронта диффузии в глубь раствора, сила тока постепенно уменьшается.

Возможны и другие случаи нестационарной концентрационной поляризации, когда при помощи подходящих внешних устройств у поверхности электрода поддерживаются иные условия. Можно, например, поляризовать электрод строго постоянной силой тока. При этом потенциал электрода не будет сохранять постоянного во времени значения: по мере продвижения фронта диффузии в глубь раствора концентрация реагирующих ионов у поверхности электрода должна уменьшаться для того, чтобы сохранить постоянный градиент концентрации вблизи электрода. Легко понять, что прохождение тока определенной силы в этих условиях возможно только в течение определенного промежутка времени, а именно до тех пор, пока концентрация разряжающихся ионов у поверхности электрода не упадет до нуля **[15].

---

* Действительно, как следует из уравнения (98), для больших значений $\frac{r-r_0}{2\sqrt{Dt}}$ величина $c\ (r, t)$ совпадает с c^0, т. е. состав раствора остается неизменным.

** Рассмотренное нами выше краевое условие (88) в этом случае нужно заменить на следующее:

$$\text{при } x=0 \quad \text{и} \quad t>0 \quad D\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{i}{nF}, \tag{101}$$

Заслуживает внимания случай поляризации электрода переменным током. Периодические импульсы тока в одном и в другом направлении вызывают периодическое уменьшение и увеличение концентрации потенциал-определяющих ионов и вместе с этим периодическое изменение значения потенциала электрода. Как будет видно из дальнейшего, при поляризации электрода переменным током величина сдвига потенциала, вызываемого изменением концентрации ионов, значительно меньше, чем при длительной поляризации постоянным током; это обстоятельство с успехом применяется для изучения таких электрохимических явлений, при которых желательно исключить концентрационную поляризацию или уменьшить ее, насколько это возможно [16].

Рассмотрим вывод уравнений для нестационарной диффузии при поляризации электрода переменным током при двух упрощающих предположениях. Во-первых, предположим, что сила переменного тока не очень велика, так что максимальные колебания потенциала электрода малы по сравнению с величиной $\frac{RT}{nF}$. Во-вторых, примем сначала, что количество электричества, которое идет на заряжение двойного слоя на поверхности электрода, мало по сравнению с количеством, которое тратится на изменение концентрации ионов, т. е. на происходящий на поверхности электрода электрический процесс. Последнее допущение прямо противоположно тому, которое мы делали при рассмотрении условий проведения измерений емкости двойного слоя переменным током (см. § 4 введения).

Выведенное в § 2 дифференциальное уравнение диффузии

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{49}$$

остается справедливым и в рассматриваемом случае поляризации плоского электрода переменным током. На большом расстоянии от электрода концентрация потенциал-определяющих ионов не меняется и остается равной первоначальной концентрации,

$$\text{т. е. при } x \to \infty \quad c = c^0. \tag{104}$$

При поляризации электрода переменным током существенно меняется краевое условие у поверхности электрода.

Согласно второму из сделанных допущений, в каждый данный момент времени общая величина зарядов, подходящих к электроду путем диффузии, равна количеству зарядов, принимающих участие в электрохими-

---

где i—постоянное значение плотности наложенного тока. Зависимость концентрации от x и t при этих краевых условиях выражается соотношением

$$c(x, t) = c^0 - \frac{2i}{nF}\sqrt{\frac{t}{\pi D}}\, e^{-\frac{x^2}{4Dt}} + \frac{2ix}{nDF\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-y^2} dy. \tag{102}$$

Отсюда следует, что при $x=0$, т. е. у поверхности электрода,

$$c = c^0 - \frac{2i}{nF}\sqrt{\frac{t}{\pi D}}. \tag{102a}$$

Время t_0, по истечении которого концентрация c у поверхности электрода обращается в нуль и дальнейшее прохождение тока с плотностью i делается, следовательно, невозможным, как это вытекает из приведенного выражения для c, равно

$$t_0 = \frac{\pi D c_0^2 n^2 F^2}{4i^2}. \tag{103}$$

ческой реакции, т. е. величина потока диффузии равна плотности электрического тока, проходящего через электрод.

Для синусоидального переменного тока, т. е. тока, меняющегося во времени, по закону

$$i = i_0 \sin \omega t$$

(i_0—амплитуда плотности переменного тока; ω—частота переменного тока), можно написать

$$i_0 \sin \omega t = nFD\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0}. \qquad (105)$$

Отсюда находим, что градиент концентрации у поверхности электрода

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{i_0}{nFD} \sin \omega t \qquad (105а)$$

меняется периодически по такому же закону, как и плотность тока.

Решение дифференциального уравнения (49) при краевых условиях (104) и (105а) имеет вид:

$$c = c^0 - \frac{i_0}{nF\sqrt{\omega D}} e^{-\frac{x}{\sqrt{2D/\omega}}} \cos\left[\omega t - \frac{x}{\sqrt{2D/\omega}} + \frac{\pi}{4}\right]. \qquad (106)$$

Согласно уравнению (106), при прохождении переменного тока в растворе возникают периодические колебания концентрации той же частоты, которые распространяются от поверхности электрода в глубь раствора с амплитудой, убывающей пропорционально величине $e^{-\frac{x}{\sqrt{2D/\omega}}}$, т. е. тем быстрее, чем выше частота переменного тока.

Изменение потенциала электрода связано с изменением концентрации потенциал-определяющих ионов вблизи поверхности электрода (т. е. в точке $x = 0$) по основному уравнению концентрационной поляризации

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c}{c^0} = \frac{RT}{nF} \ln\left(1 + \frac{c - c^0}{c^0}\right). \qquad (107)$$

При незначительной поляризации электрода, когда $\Delta\varphi < \frac{RT}{nF}$ (допущение первое) и величина $\frac{c - c^0}{c^0}$ мала по сравнению с единицей, $\ln\left(1 + \frac{c - c^0}{c^0}\right)$ можно с достаточным приближением заменить на $\frac{c - c^0}{c^0}$:

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{nF} \frac{c - c^0}{c^0}. \qquad (107а)$$

Подставляя значение c при $x = 0$ из уравнения (106), находим окончательно

$$\Delta\varphi = i_0 \frac{RT}{n^2F^2c^0\sqrt{D\omega}} \sin\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right). \qquad (108)$$

Как видно из уравнений (106) и (108), при прохождении синусоидального переменного тока через электрод между током, с одной стороны, и концентрацией и потенциалом, —с другой, наблюдается сдвиг фаз, а именно: ток опережает потенциал на 45°.

Прохождение переменного тока через электрод, сопровожаемое концентрационной поляризацией, может быть, таким образом, уподоблено прохождению переменного тока через электрическую цепь, состоящую

из последовательно или параллельно включенных сопротивления и емкости; в этом случае, как известно, также наблюдается сдвиг фазы между током и потенциалом, изменяющийся от 0° для случая одного сопротивления до 90° в случае одной емкости. Уравнение (108) было получено Крюгером [17].

Интересно сопоставить величину амплитуды переменной концентрационной поляризации $\Delta\varphi_{\sim} = i_0 \frac{RT}{n^2F^2c^0\sqrt{D\omega}}$, возникающей при плотности переменного тока i_0, с величиной концентрационной поляризации $\Delta\varphi_{=}$ при постоянном токе той же плотности. В стационарных условиях

$$\Delta\varphi_{=} = -\frac{RT}{nF}\frac{i_0}{i_d} \qquad \text{(см. уравнение (58а))},$$

отсюда находим, используя (82а),

$$\left|\frac{\Delta\varphi_{\sim}}{\Delta\varphi_{=}}\right| = \frac{i_d}{nFc^0\sqrt{D\omega}} = \frac{\sqrt{D}}{\delta\sqrt{\omega}}. \tag{109}$$

Принимая $D \approx 10^{-5}$ *см*$^2 \cdot$ *сек*$^{-1}$ и $\delta \approx 0{,}003$, находим, что при частоте $\omega = 10000$ герц $\frac{\Delta\varphi_{\sim}}{\Delta\varphi_{=}} \approx 0{,}01$, т. е. величина поляризации при переменном токе примерно в сто раз меньше величины поляризации при постоянном токе. Такое резкое снижение величины сдвига потенциала при применении переменного тока объясняется тем, что при периодическом изменении направления тока фронт диффузии не успевает удаляться на большое расстояние от поверхности электрода. Это означает, что на поверхности электрода все время поддерживается состояние, аналогичное состоянию в первый момент после включения постоянного тока, когда концентрационная поляризация еще невелика.

Как это было оговорено выше, при выводе уравнения (108) мы не учитывали, что электрод обладает определенной двойнослойной емкостью C и что часть проходящего тока тратится на изменение плотности зарядов в двойном слое. Если сделать обратное допущение, что у поверхности электрода не происходит электрохимической реакции (т. е. что электрод обладает идеальной поляризуемостью и ведет себя как конденсатор без утечки), то прохождение синусоидального переменного тока вызывает колебание потенциала, которое, как известно из курса физики, выражается уравнением

$$\Delta\varphi = -\frac{i_0}{\omega C}\cos\omega t. \tag{110}$$

Нетрудно вывести соотношения и для случая, когда при прохождении переменного тока одновременно происходят оба процесса: заряжение двойного слоя и изменение концентрации потенциал-определяющих ионов в результате электродной реакции. Соответствующие уравнения довольно громоздки, и мы их здесь не приводим. Из сопоставления уравнений (108) и (110), однако, легко сделать вывод об относительном значении обоих эффектов по порядку величины. Действительно, отношение амплитуд переменного тока, которые дают одинаковые амплитуды $\Delta\varphi$ соответственно для случаев электрода, ведущего себя как конденсатор с емкостью C $(i_0)_{\text{емк}}$, и для электрода, у поверхности которого при прохождении переменного тока происходят изменения концентрации $(i_0)_{\text{конц.}}$, равно

$$(i_0)_{\text{емк.}} : (i_0)_{\text{конц.}} = \omega C : \frac{n^2F^2c^0\sqrt{D\omega}}{RT} = \frac{RT}{n^2F^2\sqrt{D}} \cdot \frac{\sqrt{\omega}C}{c^0}. \tag{111}$$

Как видно, указанное отношение возрастает по мере увеличения ω и уменьшения c^0. Таким образом, поведение электрода в переменном токе тем более приближается к поведению двойнослойного конденсатора, чем выше частота колебаний и чем ниже концентрация потенциал-определяющих ионов, и, обратно, двойнослойной емкостью можно пренебречь с тем большим правом, чем ниже частота колебаний и чем выше значение концентрации c^0.

Полученные результаты можно еще сформулировать следующим образом. Электрод, у поверхности которого при прохождении тока происходят изменения концентрации потенциал-определяющих ионов, при измерениях с переменным током ведет себя так, как будто бы он обладал некоторой дополнительной по отношению к емкости двойного слоя емкостью и некоторой проводимостью, которые тем больше, чем выше концентрация потенциал-определяющих ионов. Величина этой дополнительной емкости убывает, однако, с увеличением частоты колебаний, будучи обратно пропорциональной $\sqrt{\omega}$.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ I

1. К тексту

1. А. Н. Щукарев, ЖРФХО, 28, 604 (1896).
2. А. Г. Самарцев, «Труды Государственного оптического института», 9, 16 (1933); Л. Ю. Куртц и А. Г. Самарцев, ЖФХ, 5, 1424 (1934).
3. A. Eucken, Z. phys. Chem., 59, 72 (1907).
4. W. Nernst, Z. phys. Chem., 2, 613 (1888).
5. W. Nernst, Z. phys. Chem., 47, 52 (1904).
6. W. Nernst u. Merriam, Z. phys. Chem., 53, 235 (1905).
7. A. Eucken, Z. Elektrochem., 38, 341 (1932).
8. В. Г. Левич, ЖФХ, 18, 335 (1944).
9. В. Г. Левич, ЖФХ, 22, 575, 711, 721 (1948).
10. Л. Прандтль, Гидроаэромеханика, Изд-во иностр. лит-ры, (1949).
11. Б. Н. Кабанов, ЖФХ, 22, 53 (1948); 23, 428 (1949).
12. А. П. Соколов, «Труды Отдела физических наук Общества любителей естествознания», 3, вып. 2, 22 (1890).
13. В. Н. Смирнов, Курс высшей математики, т. II, М. (1951).
14. Е. М. Скобец и Н. С. Кавецкий, ЖФХ, 24, 1486 (1950).
15. Sand, Phil. Mag., 1, 45 (1900).
16. Б. В. Эршлер, ЖФХ, 12, 683 (1948).
17. Krüger, Z. phys. Chem., 45, 1 (1903).

2. Общая

1. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Академиздат (1947).
2. И. Кольтгоф и Дж. Лингейн, Полярография, Госхимиздат,(1948).

Глава II

ПОЛЯРОГРАФИЯ

§ 1. ПРИНЦИП ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА

Изложенные в предыдущей главе явления концентрационной поляризации встречаются в разнообразных случаях электролиза или работы химических источников тока и накладывают свой отпечаток на получающиеся при этом кривые зависимости тока от напряжения. Наглядным примером приложения выведенных представлений к практически важному случаю электролиза является полярографический метод химического анализа, теория которого в значительной степени базируется на закономерностях диффузионной кинетики.

Полярографический метод анализа, предложенный чешским ученым Гейровским [1], основан на электролизе исследуемых растворов в электролитической ячейке, катодом которой служит капельный ртутный электрод. Получаемые при этом кривые зависимости силы тока от наложенного напряжения позволяют определить как природу, так и концентрацию содержащихся в растворе веществ, восстанавливающихся на катоде. Полярографическому исследованию подвергаются и растворы, содержащие способные к электроокислению вещества; капельный ртутный электрод служит в этом случае анодом.

Прибор для капельного ртутного электрода (рис. 55) состоит из стеклянного капилляра, через который под давлением ртутного столба медленно вытекает ртуть. На конце капилляра образуются ртутные капли, которые через равные промежутки времени в несколько секунд отрываются от капилляра и падают на дно сосуда. Висящая на конце капилляра растущая ртутная капля до момента ее отрыва служит электродом.

При помощи внешнего источника тока *Б* и делителя напряжения *П* можно накладывать любые напряжения на гальваническую цепь, состоящую из капельного *К* и из вспомогательного *А* электродов. При этом через систему течет некоторый ток, который измеряется чувствительным гальванометром *Г*.

Наложение внешнего напряжения *Е* на гальваническую ячейку приводит в общем случае к изменению потенциала обоих электродов и, в результате прохождения тока, к возникновению омического падения

напряжения в растворе. Связь между этими величинами выражается соотношением

$$E = \varphi_A - \varphi_K + IR,$$

где потенциалы анода и катода φ_A и φ_K зависят от величины плотности тока. В полярографических измерениях в качестве вспомогательного электрода применяется, как правило, либо неполяризующийся каломельный электрод, либо ртутный электрод с большой поверхностью на дне сосуда, мало поляризующийся при прохождении тока сравнительно

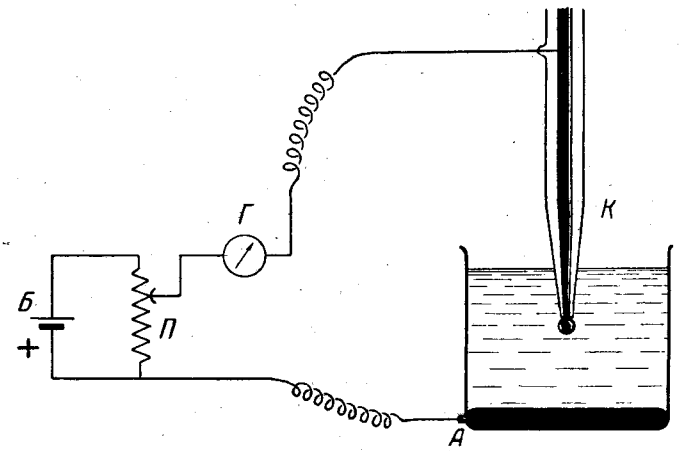


Рис. 55. Схема полярографической установки: *К*—капилляр с висящей ртутной каплей, *А*—вспомогательный электрод, *Б*—источник тока, *П*—потенциометр, *Г*—зеркальный гальванометр

небольшой плотности. Поэтому, если только в растворе имеется достаточный избыток индиферентного электролита, можно пренебречь величиною IR и изменением φ_A, т. е. можно считать, что практически все приложенное напряжение идет на изменение потенциала капельного электрода $\Delta E = -\Delta\varphi_K$. Если последнее условие не выполнено, то необходимо учитывать еще омические падения потенциала в растворе.

При помощи особого прибора, полярографа, возможно автоматическое непрерывное увеличение наложенного напряжения с одновременной фотографической съемкой кривых зависимости силы тока от напряжения. Автоматически записанные кривые называются полярограммами.

§ 2. ВЕЛИЧИНА ДИФФУЗИОННОГО ТОКА НА КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

При поляризации капельного электрода на его поверхности протекают те или иные электродные реакции. Если, например, в растворе имеются ионы цинка в небольшой концентрации, то при некотором сдвиге потенциала капельного электрода в отрицательную сторону ионы цинка начинают разряжаться с образованием амальгамы цинка на поверхности ртутной капли. По мере того как потенциал электрода делается более отрицательным, концентрация ионов цинка вблизи поверхности начинает снижаться и наступает явление концентрационной

поляризации. При дальнейшем увеличении катодной поляризации концентрация ионов цинка вблизи поверхности электрода падает практически до нуля, и ток достигает своего предельного значения.

Для расчета величины предельного тока диффузии необходимо проанализировать явления диффузии к капельному электроду. Картина диффузии в этом случае значительно сложнее, чем для неподвижного сферического электрода, рассмотренного в § 11 предыдущей главы, так как ртутная капля непрерывно растет во времени до тех пор, пока она не оторвется от капилляра и не заменится новой каплей. Мы ограничимся здесь и в дальнейшем в этой главе рассмотрением того случая, когда раствор содержит избыток постороннего электролита, не участвующего в реакции* (так называемый фон), т. е. будем учитывать лишь собственно диффузию, но не миграцию ионов под действием электрического тока.

Мы здесь не будем также излагать полностью теорию диффузии к сфере с непрерывно возрастающим радиусом, а ограничимся упрощенным, не совсем строгим выводом основных следствий теории. Для этой цели мы предположим, что диффузия к растущей капле происходит по такой же закономерности, как и диффузия к покоящейся сфере, с той лишь разницей, что общая поверхность электрода во времени увеличивается. Другими словами, мы не учитываем того факта, что при росте капли ее поверхность не только увеличивается, но как бы движется навстречу устремленному к ней диффузионному потоку, непрерывно растягивая диффузионный слой.

Максимальный размер ртутных капель при полярографических измерениях (размер в момент отрыва капли)—величина порядка одного миллиметра; период капания, т. е. время «жизни» отдельной капли, колеблется, как правило, от 2 до 6 *сек*. Как вытекает из расчета, приведенного в § 11 главы I, диффузия к сферическому электроду в этих условиях еще нестационарна. Другими словами, обеднение раствора вокруг растущей капли за время наблюдения не успевает распространиться на расстояния, соизмеримые с размером капли; время наблюдения над отдельной каплей лимитируется в свою очередь тем, что капля периодически отрывается и что на каждой новой капле вся картина роста капли и диффузии повторяется сначала.

Толщина диффузионного слоя, вообще говоря, может быть оценена независимыми оптическими методами, поскольку изменение концентрации одного из компонентов раствора вызывает изменение его показателя преломления. Наиболее известным является так называемый метод шлир, при применении которого слой раствора с несколько измененным значением показателя преломления может быть сфотографирован, аналогично тому, как можно сфотографировать, например, поток более теплого или более холодного воздуха. Такие снимки показывают, что вокруг капельного электрода имеется пленка обедненного раствора, толщина которой, действительно, мала по сравнению с радиусом капли. Отсюда также следует, что за время жизни отдельной капли диффузия не успевает перейти из нестационарной в стационарную.

---

* В качестве «фона» в полярографии обычно применяются соли с трудно разряжающимися катионами и не восстанавливающимися анионами, например, хлориды или сульфаты щелочных металлов (калия, натрия, лития), иногда разбавленные растворы кислот. В тех случаях, когда исследуемый процесс протекает лишь при очень отрицательных потенциалах (см. § 4 настоящей главы), целесообразно использовать в качестве фона соли замещенных аммониев, например, хлористый тетраметиламмоний, катионы которых разряжаются на поверхности ртути еще труднее, чем катионы щелочных металлов.

Плотность диффузионного тока, текущего на каплю в этих условиях, равна, согласно формуле (93),

$$i = \frac{nFc^0\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}},$$

где t — время, протекшее с начального момента образования капли (т. е. с момента отрыва предыдущей капли).

Сила тока в момент времени t равна

$$I = 4\pi r_0^2 i = 4\pi r_0^2 \frac{nFc^0\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}}, \qquad (112)$$

где r_0 — радиус капли, зависящий от времени t.

Зависимость r_0 от времени определяется законом роста капли. Как правило, капельный ртутный электрод устроен таким образом, что ртуть течет через длинный узкий капилляр. Скорость истечения ртути зависит в этом случае главным образом от высоты ртутного столба и внутреннего трения ртути в капилляре; она будет в первом приближении величиной постоянной, не зависящей от времени и величины поляризации капли *. Отсюда следует, что объем капли пропорционален времени, протекшему с начального момента ее образования.

Если обозначить скорость вытекания ртути из капилляра (в граммах в секунду) через m, то вес одной капли в момент времени t равен

$$Q_t = \frac{4\pi}{3} r_0^3 d = mt, \qquad (113)$$

где d — плотность ртути [($d = 13{,}55$ $г/см^3$ при комнатной температуре). Отсюда следует выражение для величины радиуса капли

$$r_0 = \left(\frac{3mt}{4\pi d}\right)^{1/3}. \qquad (114)$$

Подставляя полученное выражение для радиуса капли в формулу (112), получаем для силы тока

$$I = 4\sqrt{\pi}\left(\frac{3}{4\pi d}\right)^{2/3} nFc^0 D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}. \qquad (115)$$

Как уже сказано выше, вывод формулы (115) является нестрогим, так как в этом выводе не учитывается движение поверхности ртутной капли по мере ее роста. Точная диффузионная теория [2] приводит к аналогичной формуле, отличающейся от только что выведенной формулы добавочным числовым множителем $\sqrt{\frac{7}{3}}$, т. е. учет движения поверхности растущей ртутной капли приводит к увеличению диффузионного тока в $\sqrt{\frac{7}{3}} = 1{,}53$ раза:

$$I = 4\sqrt{\frac{7\pi}{3}}\left(\frac{3}{4\pi d}\right)^{2/3} nFc^0 D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \qquad (116)$$

или, объединяя все числовые коэффициенты (включая и плотность ртути),

$$I = 0{,}732\, nFc^0 D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}. \qquad (116а)$$

---

* Для сохранения постоянства скорости истечения необходимо постоянство давления на вытекающую ртуть. Последнее, однако, несколько изменяется во время роста капли, а именно: уменьшается на величину капиллярного давления внутри капли, равную $\frac{2\sigma}{r_0}$.

Из формулы (116) следует, что сила тока увеличивается по мере роста капли пропорционально корню шестой степени от времени. Это несколько необычная зависимость силы тока от времени является следствием наложения двух эффектов: с одной стороны, ток возрастает из-за роста поверхности, величина которой пропорциональна $t^{2/3}$, с другой стороны, плотность тока изменяется обратно пропорционально корню квадратному из времени, так как диффузия является нестационарной. В результате сочетания действия этих двух факторов получается пропорциональность $I \sim t^{1/6}$.

Эту зависимость можно проверить, если записать при помощи измерительного прибора, быстро отзывающегося на изменения силы тока (например, при помощи короткопериодного гальванометра или осциллографа),

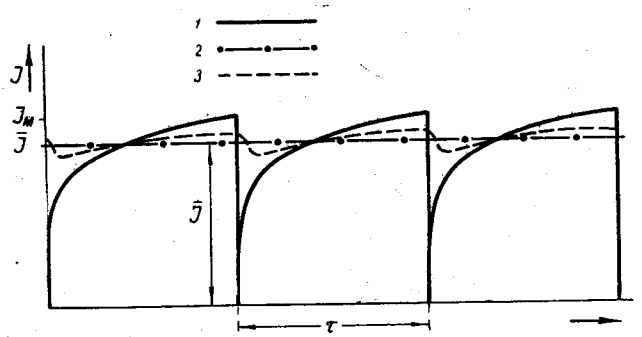


Рис. 56. Изменение диффузионного тока капельного электрода во времени t: 1—истинный ток ($I_м$—максимальное значение), 2—средний ток $\bar{I}$, 3—ток, регистрируемый гальванометром

значения силы тока в разные моменты жизни и роста капли. Функциональная зависимость $I \sim t^{1/6}$ соответствует очень крутой параболе, изображенной на рис. 56. Сила тока резко возрастает в начальные моменты жизни капли, в дальнейшем рост силы тока сильно замедляется. Опыт, действительно, подтверждает такую зависимость.

При практическом применении капельного ртутного электрода неудобно пользоваться формулой для тока диффузии в приведенном виде (ур. 116а), так как в этом случае необходимо было бы все изменения проводить с быстрореагирующими измерительными приборами, обращение с которыми относительно сложно. Обычно же, напротив, применяют гальванометры с довольно большим периодом собственных колебаний, которые лишь медленно следуют за изменениями силы тока и поэтому показывают некоторое среднее за время жизни капли значение силы тока.

Если обозначить время жизни отдельной капли через τ, то средний ток $\bar{I}_d$ может быть вычислен следующим образом:

$$\bar{I}_d = \frac{1}{\tau}\int_0^{\tau} I_d\,dt = \frac{6}{7}\cdot 4\sqrt{\frac{7\pi}{3}}\left(\frac{3}{4\pi d}\right)^{2/3} nFc^0 D^{1/2} m^{2/3}\tau^{1/6} =$$

$$= 0{,}627 nFc^0 D^{1/2} m^{2/3}\tau^{1/6} \qquad (117)$$

Из формулы (117) вытекает, что средний за время жизни капли ток равен $^6/_7$ значения тока, текущего на каплю в момент ее отрыва.

В действительности получается, как правило, неполное усреднение; так, при фотографической записи показаний гальванометра (при работе с автоматическим полярографом) обнаруживаются некоторые колебания силы тока вблизи ее среднего значения. Необходимо, чтобы величина этих колебаний была бы малой по сравнению с общей величиной силы тока, так как иначе результаты такой записи нельзя использовать для определения величины тока. На рис. 56 величина тока, регистрируемого гальванометром, отмечена пунктиром.

Уравнения (116) и (117) в полярографической литературе называются уравнениями Ильковича—Райдиля—Мак Гилаври [2]*.

Из уравнения (117) вытекает, что средний предельный ток диффузии пропорционален объемной концентрации реагирующего вещества $\overline{I_d} \sim c^0$. Коэффициент пропорциональности $\varkappa = 0{,}627\, n\, FD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6}$ зависит от ряда величин, характеризующих как природу реагирующей частицы (n и D), так и применяемую измерительную установку (m и τ). Последние величины зависят от формы, длины и диаметра капилляра, а также от высоты ртутного столба. Как вытекает из изложенной теории, а также подтверждается данными опыта, отношение $\frac{\varkappa}{m^{2/3}\tau^{1/6}}$ для определенного вещества должно быть постоянным и не должно зависеть от характеристик применяемого капилляра.

Специфической особенностью капельного ртутного электрода является некоторая зависимость предельного тока диффузии на нем от потенциала электрода. Эта зависимость обусловлена непостоянством периода капания τ. Время жизни отдельной ртутной капли в первом приближении пропорционально величине пограничного натяжения ртути. Действительно, отрыв ртутной капли происходит в тот момент, когда вес висящей капли ($Q = m\tau$) становится равным удерживающей силе. Последняя равна в первом приближении $F_\sigma = \sigma \cdot 2\pi r$ (где r — внутренний диаметр капилляра в месте присоединения висящей капли)**. Отсюда вытекает для периода капания

$$\tau = \frac{2\pi r\sigma}{m}. \qquad (118)$$

При изменении потенциала капельного электрода период капания должен меняться по кривой, аналогичной электрокапиллярной кривой ртути (см. § 5 введения). Предельный ток диффузии также меняется по аналогичной кривой; однако, так как $\overline{I_d}$ пропорционально $\tau^{1/6}$, изменение предельного тока диффузии с потенциалом является значительно меньшим, чем изменение τ с потенциалом. Если, например, в области точки нулевого заряда (т. е. в обычных растворах при потенциале —0,5 *в* по н. к. э.) период капания составляет 5 секунд, то при потенциале —1,7 *в* он равен примерно 3 секундам. Соответственно предельный ток диффузии при —1,7 *в* составляет примерно $\left(\frac{3}{5}\right)^{1/6}$ или 0,92 от величины предельного тока диффузии при потенциале —0,5 *в*; таким образом, в результате сдвига потенциала на 1,2 *в* величина предельного тока диффузии снизилась на 8%. При рассмотрении величин предельного тока в более узких областях потенциала можно в ряде случаев пренебречь этой незначительной зависимостью $\overline{I_d}$ от потенциала.

---

* В последнее время были сделаны попытки уточнить уравнение (116), учитывая постепенный переход от нестационарной диффузии к стационарной по мере роста капли [3].

** Более точное рассмотрение условий отрыва будет дано в главе V.

Уравнение (117) с успехом может быть применено для определения величины коэффициента диффузии реагирующего вещества из величины предельного тока, полученного в растворе точно известной концентрации. Этот метод не является очень точным, но отличается большой простотой. В частности, при его помощи легко может быть определена зависимость величины коэффициента диффузии реагирующего вещества от концентрации постороннего электролита в растворе [4].

§ 3. ФОРМА ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ КРИВЫХ

Все формулы для тока диффузии к капельному электроду, выведенные в предыдущем разделе, относились к случаю предельного тока, когда концентрация реагирующих веществ на поверхности электрода равняется нулю. Если концентрация у поверхности электрода имеет значение c^s, отличное от нуля, то, как и в ранее рассмотренных случаях, ток диффузии изменяется в $\frac{c^0-c^s}{c^0}$ раз. Выражение для среднего тока диффузии к капельному электроду принимает такой вид:

$$\bar{I} = \varkappa (c^0 - c^s) = 0{,}627nF (c^0 - c^s) D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6}. \qquad (119)$$

Если известна зависимость между потенциалом электрода и концентрацией реагирующих и получающихся в результате электрохимической реакции веществ, то при помощи (119) можно вывести уравнение, передающее зависимость между потенциалом электрода и силой поляризующего тока, т. е. аналитическое выражение для полярографической кривой.

Если в растворе присутствуют металлические ионы, то после их разряда на поверхности капельного электрода образуется амальгама (конечно, при условии, что данный металл растворим в ртути). В этом случае явления концентрационной поляризации на капельном электроде ничем не отличаются от той картины, которая была изложена в § 4 главы I для амальгамного электрода. Потенциал амальгамного электрода выражается формулой

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_u^s}{c_{\text{м}}^s}. \qquad (120)$$

Концентрация реагирующих ионов вблизи поверхности связана с их объемной концентрацией соотношением

$$c_u^s = c_u^0 \left(1 - \frac{\bar{I}}{\bar{I}_d}\right) = \frac{1}{\varkappa_u} (\bar{I}_d - \bar{I}), \qquad (121)$$

где значение предельного тока диффузии определяется уравнением (117).

Диффузионный ток внутри ртутной фазы, приводящий к переносу растворенного металла с поверхности в объем ртутной капли, пропорционален концентрации металла у поверхности амальгамы. Применяя к процессу диффузии металла внутри ртутной капли те же рассуждения, что и для диффузии ионов к поверхности капли, можно показать, что величина этого диффузионного тока определяется уравнением, совпадающим с уравнением (117).

$$\bar{I} = 0{,}627nFD_{\text{м}}^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} c_{\text{м}}^s = \varkappa_{\text{м}} c_{\text{м}}^s, \qquad (122)$$

в котором значения $D_{\text{м}}$ и $c_{\text{м}}$ относятся, однако, к атомам металла, растворенного в ртути.

Подставляя (121) и (122) в уравнение для потенциала (120), получаем ранее выведенное уравнение для кривой концентрационной поляризации на капельном ртутном электроде

$$\varphi = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}}, \tag{123}$$

или

$$\bar{I} = \frac{I_d}{1 + e^{\frac{nF}{RT}(\varphi - \varphi_{1/2})}}, \tag{123a}$$

где

$$\varphi_{1/2} = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\varkappa_M}{\varkappa_u} = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_M^{1/2}}{D_u^{1/2}}. \tag{124}$$

Как было показано ранее, уравнение (123а) соответствует кривой с характерным подъемом, называемым часто полярографической волной.

Для малых значений силы тока (т. е. когда $\bar{I} \ll \bar{I}_d$) при сравнительно положительных значениях потенциала можно пренебречь единицей в знаменателе выражения (123а):

$$\bar{I} = \text{const} \cdot e^{-\frac{nF\varphi}{RT}}, \tag{125}$$

т. е. сила тока экспоненциально возрастает со сдвигом потенциала в отрицательную сторону. При дальнейшем увеличении катодной поляризации полярографическая кривая все больше отклоняется от экспоненциальной и асимптотически приближается к предельному значению силы тока.

Если в растворе присутствуют не ионы металлов, образующих амальгамы, а другие вещества, способные восстанавливаться на ртутном катоде, то форма поляризационных кривых во многих случаях все же совпадает с формой кривой при разряде ионов металлов. В качестве примера рассмотрим еще тот случай, когда как исходные вещества, так и продукты реакции растворены в электролите (окислительно-восстановительные реакции растворенных веществ). К таким реакциям относятся, например, реакции восстановления многовалентных металлических ионов до ионов низшей валентности (например, $Cr^{+++} + e \rightarrow Cr^{++}$), реакции восстановления ряда органических веществ (например, хинона в гидрохинон $C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow C_6H_4(OH)_2$) и др.

Если окислительно-восстановительная реакция протекает обратимо, т. е. если не наблюдаются другие виды поляризации, кроме концентрационной, и электрод остается равновесным по отношению к составу приэлектродного слоя раствора, то потенциал электрода в любой момент выражается термодинамическим уравнением, которое например, для реакции восстановления хинона (х) в гидрохинон (гх) принимает вид

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_x^s \left(c_{H^+}^s\right)^2}{c_{гх}^s}. \tag{126}$$

В общем случае при протекании электрохимической реакции с участием ионов водорода околоэлектродная концентрация последних отличается от объемной их концентрации так же, как и для других реагирующих веществ. Часто, однако, при изучении реакции с органическими веществами измерения проводят в буферных растворах с достаточным избытком буферных компонентов по сравнению с концентрацией реагиру-

ющих веществ. В этих случаях концентрация водородных ионов вблизи поверхности почти не изменяется при прохождении тока и с достаточной точностью может быть приравнена к объемной концентрации $c^s_{H^+} \approx c^0_{H^+}$. Такой прием значительно упрощает вид уравнения полярографической кривой, и облегчает истолкование результатов измерения.

Концентрация исходных веществ реакции у поверхности электрода подчиняется уравнению (121). Концентрация продуктов реакции у поверхности вследствие прохождения тока не уменьшается, а увеличивается. Так как диффузионный ток продуктов от поверхности в глубь раствора пропорционален разности концентраций у поверхности и в объеме

$$\bar{I} = \varkappa (c^s_{гх} - c^0_{гх}), \tag{127}$$

то концентрация вблизи поверхности выражается соотношением

$$c^s_{гх} = c^0_{гх} + \frac{\bar{I}}{\varkappa_{гх}} = \frac{1}{\varkappa_{гх}} (\varkappa_{гх} c^0_{гх} + \bar{I}). \tag{127а}$$

Первый член в скобках равен предельному току гидрохинона *к электроду*, т. е. предельному току, который наблюдался бы при протекании *анодной реакции* окисления гидрохинона. Этот предельный ток мы обозначим $-\bar{I}_{d_{гх}}$ (знак — означает, что при анодной реакции ток течет через ячейку в обратном направлении по сравнению с током при катодной реакции, направление которого мы условно приняли за положительное).

Отсюда

$$c^s_{гх} = \frac{1}{\varkappa_{гх}} (-\bar{I}_{d_{гх}} + \bar{I}). \tag{127б}$$

Подставляя (121) и (127б) в уравнение (126), находим следующее уравнение полярографической кривой

$$\varphi = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\bar{I}_{d_х} - \bar{I}}{-\bar{I}_{d_{гх}} + \bar{I}}, \tag{128}$$

где

$$\varphi_{1/2} = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln c_{H^+} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\varkappa_{гх}}{\varkappa_х}. \tag{128а}$$

В частном случае $I_{d_{гх}} = 0$ (т. е. в растворах, не содержащих заранее добавленного гидрохинона, $c_{гх} = 0$) уравнение (128) принимает вид, точно совпадающий с уравнением (123). В частном случае $I_{d_х} = 0$ (или $c_х = 0$, т. е. в отсутствие заранее добавленного хинона), уравнение (128) превращается в уравнение анодной волны окисления гидрохинона

$$\varphi = \varphi_{1/2} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(-\bar{I}_{d_{гх}}) - (-\bar{I})}{(-\bar{I})}. \tag{129}$$

В общем виде уравнение (128) охватывает как процесс восстановления хинона, так и процесс окисления гидрохинона. На рис. 57 кривая *1* изображает такую смешанную анодно-катодную полярографическую волну, снятую в буферном растворе при pH = 7. Кривая *2* соответствует катодной волне в отсутствие гидрохинона, кривая *3*—анодной волне в отсутствии хинона.

Как вытекает из приведенных уравнений, а также из рис. 57, потенциалы полуволны анодной, катодной и смешанной волн совпадают между собой. Этот общий потенциал полуволны характеризует, таким образом,

окислительно-восстановительную систему хинон / гидрохинон. Так как для этой системы $\varphi^0 = +0{,}700$ *в* (н. в. э.), а отношение $\frac{\alpha_{гх}}{\alpha_{х}}$ достаточно близко к единице, то потенциал полуволны при pH = 7, согласно уравнению (128а), должен быть равен $\varphi_{1/2} = 0{,}700 - 0{,}059 \cdot 7 = 0{,}287$, что находится в хорошем согласии с опытно измеряемой величиной 0,280 *в*.

В ряде случаев форма полярографической кривой и величина потенциала полуволны для окислительных или восстановительных реакций не подчиняются выведенным уравнениям. Это указывает на то, что сделанное допущение об обратимости реакции не соблюдается, и на концентрационную поляризацию накладываются другие виды поляризации. Ряд примеров необратимого протекания окислительно-восстановительных реакций будет подробнее рассмотрен в главе IV.

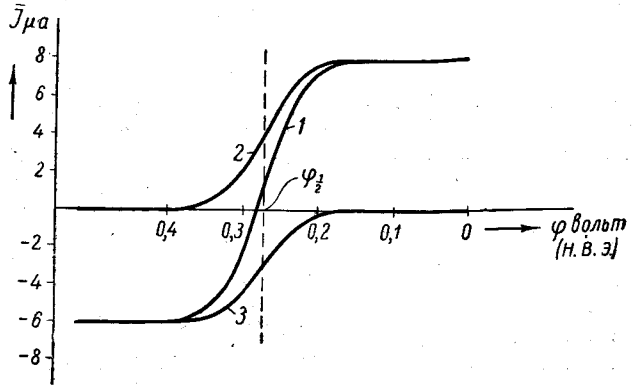


Рис. 57. Полярографические кривые для хинона и гидрохинона в фосфатном буферном растворе при pH=7: *1*—смешанная анодная и катодная кривая, *2*—катодная кривая восстановления хинона, *3*—анодная кривая окисления гидрохинона

Теоретическая интерпретация формы полярографической кривой для других различных типов реакций (например, для реакций разряда металлических ионов из растворов комплексных солей и др.) изложена в специальной литературе по полярографическому анализу.

§ 4. ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА

Из предыдущего раздела было видно, что при восстановлении иона или нейтральной молекулы на капельном ртутном электроде кривая концентрационной поляризации имеет вид волны и характеризуется двумя величинами: высотой волны, указывающей на величину предельного тока диффузии, и потенциалом полуволны.

Как видно из уравнения (124), потенциал полуволны при разряде ионов металлов с образованием амальгамы зависит от нормального потенциала соответствующего амальгамного электрода, а также от величин, характеризующих диффузию ионов металла в растворе и атомов металла в амальгаме. Величина потенциала полуволны является вполне определенной величиной для данной реакции; особенное значение имеет то обстоятельство, что потенциал полуволны не зависит от исходной концентрации реагирующего вещества. Это дает возможность судить по измеренному

значению этого потенциала о природе протекающей на поверхности электрода реакции, т. е. о природе присутствующего в растворе восстанавливающегося вещества.

Независимость потенциала полуволны от концентрации реагирующих компонентов (кроме ионов водорода) наблюдается не только в случае реакции разряда металлов, но, как было показано в § 3, также и для других реакций, протекающих на капельном ртутном электроде, например, для окислительно-восстановительных реакций растворенных веществ.

В табл. 2 приведены значения потенциалов полуволны для ряда неорганических ионов. Более полные таблицы потенциалов полуволны приведены в специальных справочниках и руководствах по полярографии [5]. При помощи таких таблиц можно во многих случаях по опытным значениям потенциала полуволны качественно определить состав раствора.

Таблица 2

Потенциалы полуволны ряда неорганических веществ
(по отношению к нормальному каломельному электроду)

Вещество	Состав раствора («фон»)	$\varphi_{1/2}$
Медь Cu^{++}	0,1 н. KNO_3	−0,02
Сурьма Sb^{+++}	1,0 н. KCl	−0,19
Серебро Ag^{+}	$KCN+KNO_3$	−0,34
Олово Sn^{++}	2 н. $HClO_4$+0,5 н. HCl	−0,39
Олово Sn^{++++}	2 н. $HClO_4$+0,5 н. HCl	−0,51
Свинец Pb^{++}	1,0 н. KCl	−0,47
Таллий Tl^{+}	1,0 н. KCl	−0,52
Индий In^{+++}	1,0 н. KCl	−0,63
Кадмий Cd^{++}	1,0 н. KCl	−0,68
Хром $Cr^{+++} \rightarrow Cr^{++}$	0,1 н. KCl	−0,92
Цинк Zn^{++}	1,0 н. KCl	−1,06
Никель Ni^{++}	1,0 н. KCl	−1,14
Кобальт Co^{++}	0,1 н. KCl	−1,24
Железо Fe^{++}	0,1 н. KCl	−1,34
Марганец Mn^{++}	1,0 н. KCl	−1,55
Алюминий Al^{+++}	0,05 н. KCl	−1,75
Барий Ba^{++}	0,1 н. LiCl	−1,84
Натрий Na^{+}	0,1 н. $N(CH_3)_4Cl$	−2,15
Калий K^{+}	0,1 н. $N(CH_3)_4Cl$	−2,17
Кальций Ca^{++}	0,1 н. $N(CH_3)_4Cl$	−2,25
Магний Mg^{++}	0,1 н. $N(CH_3)_4Cl$	−2,25

Высота полярографической волны, т. е. величина предельного тока пропорциональна концентрации восстанавливаемого вещества и может поэтому служить для количественного определения этой концентрации. Если известен коэффициент диффузии восстанавливаемого вещества, то коэффициент пропорциональности может быть определен по уравнению Ильковича (117). Часто применяется, однако, эмпирический метод, при котором на данном приборе определяют величину предельного тока для нескольких известных концентраций восстанавливаемого вещества; полученная таким образом калибровочная кривая может служить для даль-

нейших количественных определений. Точность количественных измерений при помощи полярографического метода лежит в пределах 2—5%.

Коэффициенты диффузии разных простых ионов (за исключением ионов водорода и гидроксила) отличаются друг от друга не очень сильно. Поэтому в первом очень грубом приближении можно считать, что величина предельного тока для разных ионов при одинаковой эквивалентной концентрации примерно одинакова. Это дает возможность оценить концентрации разных ионов, пользуясь калибровочной кривой одного иона.

Если в растворе присутствуют несколько веществ, способных к восстановлению на капельном ртутном электроде, или если электродная реакция может протекать в несколько последовательных стадий, то получается кривая концентрационной поляризации, состоящая из несколь-

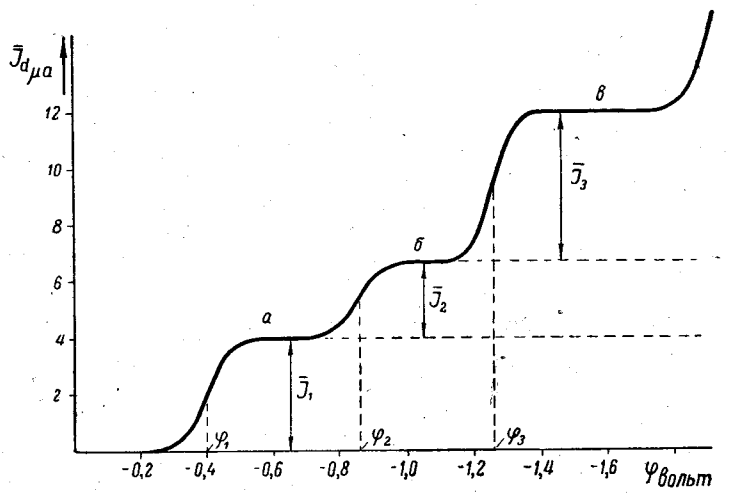


Рис. 58. Полярографическая кривая при одновременном присутствии трех восстанавливающихся веществ в растворе

ких волнообразных подъемов (рис. 58). При постепенном увеличении приложенного к полярографической ячейке напряжения (т. е. при постепенном сдвиге потенциала капельного электрода в отрицательную сторону) раньше начинается выделение того иона, потенциал полуволны которого имеет наиболее положительное значение. Во время выделения этого иона ток, который тратится на разряд других ионов, еще очень мал, и им можно пренебречь. Поэтому условия разряда этого первого иона в известной области потенциалов такие же, какие были бы, если бы остальные ионы, способные к восстановлению, вообще отсутствовали. Высота площадки *а* (рис. 58) соответствует предельному току первого иона.

При дальнейшем сдвиге потенциала капельного электрода в отрицательную сторону и приближении его к потенциалу полуволны другой электродной реакции (например, реакции восстановления второго катиона) скорость этой второй реакции возрастает, и она накладывается на первую реакцию. На полярографической кривой появляются новая волна и новое значение предельного тока. Очевидно, что общий предельный ток второй площадки *б* равен сумме предельных токов при восстановлении первого и второго ионов.

При достаточном различии потенциалов полуволн можно расшифровать процесс выделения каждого иона независимо от одновременного выделения других ионов. Практически на одной полярограмме можно получить

до 4—6 таких волн без того, чтобы они накладывались одна на другую. Если потенциалы полуволны двух или нескольких веществ слишком близки друг другу (например, находятся на расстоянии меньше 0,2 *в*), то отдельные волны уже нельзя рассматривать изолированно друг от друга, и их разделение не будет столь четким.

Из сказанного следует, что полярографический метод дает возможность качественного и количественного анализа раствора, содержащего одно или несколько веществ, способных к реакции катодного восстановления (или анодного окисления) на капельном ртутном электроде. Полный анализ раствора проводится съемкой кривой концентрационной поляризации, которая продолжается от 2 до 15 *мин* и требует весьма малого объема раствора (от 10 до 0,1 *мл*). Полярографический метод особенно пригоден для анализа растворов, содержащих иссследуемые компоненты в небольших концентрациях, например, от 10^{-4} до 10^{-2} *экв/л*. Полярографическое исследование 1 *мл* 10^{-4} н. раствора не представляет никаких трудностей, хотя в этом количестве раствора содержится всего 10^{-7} эквивалентов исследуемого компонента (например, для цинка $\sim$0,003 *мг*). В случае необходимости чувствительность полярографического метода может быть еще увеличена на один-два порядка.

Практическая применимость полярографического метода очень разнообразна и широка. При его помощи в соответствующих условиях могут быть определены почти все металлические катионы и ряд анионов как кислородсодержащих, так и не содержащих кислорода. Этот метод широко используется при определении незначительных примесей в металлах или в горных породах. Так, можно, например, из одной пробы определить содержание меди, свинца, кадмия и цинка в алюминии, в то время как обычное химическое определение таких примесей сопряжено со значительными трудностями.

Большое значение имеют полярографические исследования органических веществ. Полярографическим путем можно легко проанализировать ряд органических веществ, которые при их совместном присутствии трудно определить обычными аналитическими методами. Помимо аналитических целей полярографические измерения могут быть использованы для определения механизма органических реакций и, в отдельных случаях, даже для выяснения некоторых особенностей строения органических веществ.

Полярографический метод получил также широкое применение в биологии и в медицине. Чаще всего он применяется для определения различных органических и неорганических составных частей ряда биологических материалов и препаратов (крови и др.). При его помощи можно проследить изменения в составе таких препаратов при патологических процессах. Так, например, в литературе неоднократно обсуждался вопрос о возможности ранней диагностики раковых заболеваний при помощи полярографических исследований кровяной сыворотки.

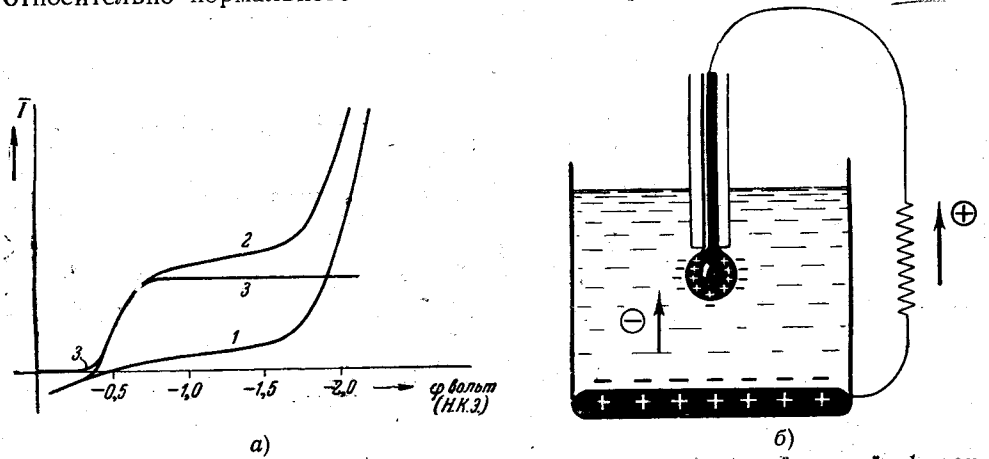
Не имея здесь возможности подробнее останавливаться на многочисленных практических приложениях полярографии, мы отсылаем интересующихся к специальной литературе по этим вопросам [6].

§ 5. ТОК ЗАРЯЖЕНИЯ

При практическом использовании капельного ртутного электрода мы встречаемся с рядом своеобразных явлений, связанных со специфическими особенностями этого электрода. На двух таких явлениях—токе за-

ряжения капельного электрода и так называемых полярографических максимумах—мы остановимся несколько подробнее.

Из рассуждений, приведенных в предыдущих разделах, вытекает, что при отсутствии в растворе восстанавливающихся веществ ток, протекающий через ячейку капельного электрода, должен был бы равняться нулю. Если, однако, провести измерения в таком растворе, например, в растворе хлористого калия, из которого тщательно удален растворенный кислород, то даже в области потенциалов, в которой еще не происходит разряда иона калия, наблюдается прохождение некоторого небольшого тока через ячейку. Когда наложенное напряжение меньше 0,5 *в* относительно нормального каломельного электрода, проходящий ток от-



а) *б*)

Рис. 59. а) Влияние тока заряжения на форму полярографической кривой: *1*—ток заряжения, *2*—полярографическая кривая, *3*—полярографическая кривая за вычетом тока заряжения; б) Ток заряжения капельного ртутного электрода при положительном заряде поверхности ртути

рицателен, т. е. обратен по направлению току восстановления. При больших напряжениях он меняет свой знак. В первом приближении ток меняется линейно с потенциалом электрода (см. рис. 59*а* кривая *1*)*.

Существование тока, независимого от протекания электродных реакций на поверхности электрода, связано с ростом капли и с наличием на границе между каплей и раствором двойного электрического слоя, как это уже было вкратце разобрано во введении.

Предположим, что капельный ртутный электрод погружен в раствор хлористого калия и что ртутная капля находится при потенциале более положительном, чем потенциал точки нулевого заряда (который в таком растворе равен примерно —0,5 *в* относительно нормального каломельного электрода). При этих потенциалах ртутная капля заряжается положительно и притягивает эквивалентное количество отрицательных зарядов (ионов) из раствора к поверхности. Если поверхность электрода увеличивается, как это имеет место при работе капельного электрода, и если потенциал электрода при этом поддерживается постоянным, то для сохранения определенной плотности зарядов на поверхности необходимо сообщить капле некоторое дополнительное количество положительных зарядов. Таким образом, рост капли при постоянном потенциале, независимо от каких-либо электрохимических реакций, сопровождается проте-

* Подъем кривой в области сильно отрицательных потенциалов связан с разрядом ионов калия.

канием тока, который принято называть током заряжения или нефарадеевским током. Направление течения тока заряжения в случае положительно заряженной поверхности ртути указано на рис. 59б стрелками.

При полярографических измерениях процессов восстановления принято откладывать по оси ординат величину катодного тока; при этом способе начертания ток заряжения для положительно заряженной поверхности ртути, направление которого обратно направлению катодного тока, имеет как бы отрицательное значение.

Обозначим поверхностную плотность зарядов (т. е. количество зарядов в двойном слое на 1 $см^2$ поверхности) через ε и величину радиуса растущей капли через r_0. Ток заряжения, текущий на каплю, определяется скоростью роста общего заряда поверхности ртути, т. е.

$$I_\varepsilon = \frac{d}{dt}(\varepsilon \cdot 4\pi r_0^2) = \varepsilon \cdot 4\pi \frac{d}{dt}(r_0^2). \qquad (130)$$

Используя выведенное раньше соотношение (114) для зависимости радиуса капли от времени, получаем:

$$I_\varepsilon = \underbrace{4\pi \left(\frac{3m}{4\pi d}\right)^{2/3}}_{k} \varepsilon \frac{d}{dt}(t^{2/3}) = \frac{2}{3} k\varepsilon t^{-1/3}. \qquad (131)$$

Средняя величина тока заряжения за время жизни одной капли τ, т. е. величина, непосредственно наблюдаемая в полярографических измерениях, равна

$$\bar{I}_\varepsilon = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau I_\varepsilon dt = k\varepsilon\tau^{-1/3} = \frac{S_\tau \varepsilon}{\tau}, \qquad (132)$$

где $S_\tau = k\tau^{2/3}$ — площадь капли в момент ее отрыва.

Из формулы (131) видно, что ток заряжения падает по мере роста капли (с увеличением времени t). В первоначальный момент времени (при $t = 0$), ток заряжения очень велик, так как в этот момент скорость роста поверхности максимальна (математически ток заряжения принимает бесконечное значение, что, конечно, не имеет физического смысла и получилось благодаря допущенным упрощениям). Как видно из уравнения (132), ток заряжения пропорционален поверхностной плотности зарядов ε. В точке нулевого заряда он обращается в нуль. При более отрицательных потенциалах заряд поверхности ε принимает отрицательные значения, и ток заряжения совпадет по направлению с катодным током.

Если на поверхности капельного электрода протекает электрохимическая реакция восстановления (или окисления), то ток заряжения накладывается на ток разряда. На рис. 59а изображена зависимость тока заряжения (кривая *1*) и тока восстановления (кривая *3*) от потенциала. Измеряемый гальванометром общий ток (кривая *2*) является суммой тока восстановления и заряжения. При потенциалах более положительных, чем точка нулевого заряда, по абсолютному значению он несколько ниже тока восстановления, при более отрицательных потенциалах несколько выше его.

Легко подсчитать порядок величин тока заряжения. Предположим, что капля образуется в течение трех секунд и что диаметр капли в момент ее отрыва равняется 1 *мм*. В этом случае величина поверхности отрывающейся капли примерно равняется 0,03 $см^2$, т. е. в среднем в секунду поверхность возрастает на 0,01 $см^2$. Как известно из учения о строении двойного слоя, для ртутного электрода при потенциале на 1 *в* более отрицательном, чем

точка нулевого заряда, значение ε можно принять равным $20 \cdot 10^{-6}$ *кул/см*^{2}. Отсюда вытекает, что ток заряжения для указанного потенциала—величина порядка $2 \cdot 10^{-7}$ *а*. Величина тока восстановления зависит от концентрации реагирующего вещества по уравнению (117). Для низких концентраций (10^{-5} *экв/л*) величина тока заряжения сравнима с величиной тока электрохимической реакции. По этой причине при количественных исследованиях в случае малых концентраций реагирующих веществ необходимо учесть величину тока заряжения и ввести соответствующую поправку в наблюдаемый ток. Существование тока заряжения ограничивает применение полярографического метода анализа при низких концентрациях определяемого вещества (ниже 10^{-5} *экв/л*).

§ 6. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ МАКСИМУМЫ

При рассмотрении диффузионных явлений на капельном электроде мы предполагали, что рост капли не вызывает перемешивания раствора, т. е. происходит таким же путем, как, например, рост надуваемого резинового шара, все элементы поверхности которого перемещаются строго в радиальном направлении (см. рис. 60).

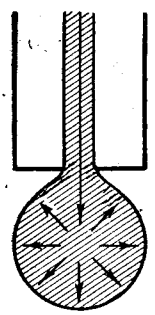


Рис. 60. Радиальный рост ртутной капли

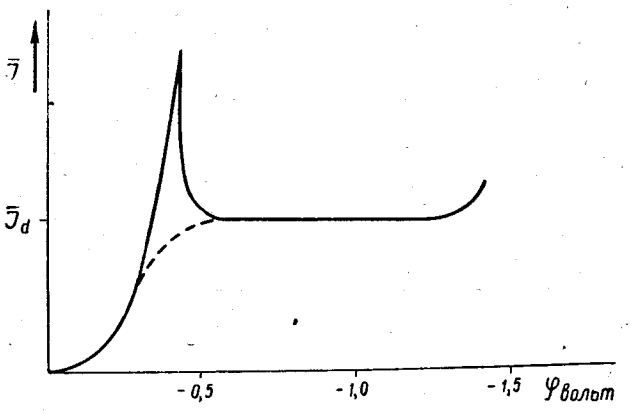


Рис. 61. Полярографический максимум 1-го рода

На самом деле на поверхности ртутной капли при ее росте могут возникнуть тангенциальные движения, приводящие к дополнительному размешиванию жидкости. Если проводить измерения на капельном электроде при условиях, при которых эти тангенциальные движения полностью не приостановлены, то вследствие такого размешивания наблюдаются значения силы тока, во много раз превышающие значения, соответствующие диффузии при строго радиальном росте капли. Такие аномально большие токи часто наблюдаются в некоторой ограниченной, не очень широкой области потенциалов; на кривых зависимости силы тока от потенциала в этих случаях появляются участки с резким подъемом тока, носящие название полярографических максимумов (см. рис. 61).

Одна из возможных причин возникновения тангенциальных движений связана с неравномерной поляризацией поверхности ртутной капли. Потенциал каждого участка поверхности электрода является функцией устанавливающейся на нем плотности тока. При прохождении тока через цепь

с капельным электродом ток не распределяется вполне равномерно вдоль его поверхности; плотность тока больше в нижних частях капли в первую очередь вследствие того, что верхняя часть капли до некоторой степени экранируется концом капилляра. По этой причине потенциал на различных участках поверхности несколько различен, что приводит в свою очередь к неравномерному распределению пограничного натяжения на капле. Если пограничное натяжение в различных местах поверхности капли различно, то происходит движение ртути вдоль поверхности от участков с меньшим поверхностным натяжением (стремящихся расшириться) к участкам с большим значением поверхностного натяжения (стремящимся сократиться)*.

Если электрохимическая реакция восстановления происходит при потенциалах, соответствующих положительной ветви электрокапиллярной кривой, т. е. при потенциалах, лежащих положительнее потенциала точки нулевого заряда, то движение поверхности направлено от верхних частей ртутной капли к нижним ее частям (так называемые положительные полярографические максимумы). Это вызвано тем, что нижние части капли, на которых плотность тока больше и которые, следовательно, обладают более отрицательным потенциалом, в этом случае имеют более высокое значение поверхностного натяжения. Дополнительный приток разряжаемого вещества, обусловленный перемешиванием, осуществляется в этих условиях главным образом сверху, что уменьшает концентрационную поляризацию, сдвигает потенциал верхних частей капли в положительную сторону и еще больше увеличивает разность потенциалов и разность пограничных натяжений между разными частями капли, т. е. еще больше увеличивает тангенциальное движение (рис. 62*а*). Такое усиленное размешивание может вызвать увеличение силы тока в десятки раз. При увеличении отрицательного потенциала капли при приближении к потенциалу точки электрокапиллярного максимума градиент поверхностного натяжения вдоль поверхности капли исчезает, движения останавливаются и ток резко падает до величины обыкновенного диффузионного тока.

При потенциалах, соответствующих отрицательной ветви электрокапиллярной кривой, электрохимическая реакция приводит к возникновению обратно направленного движения, так как более отрицательному потенциалу нижней части капли соответствует более низкое значение поверхностного натяжения (отрицательные полярографические максимумы, рис. 62*б*). В этом случае подача восстанавливаемого вещества осуществляется снизу и не увеличивает разность потенциалов между

---

* Градиенты потенциала, а следовательно, и тангенциальные движения вдоль поверхности ртути возникают и в том случае, когда свободная капля ртути падает в растворе электролита, в котором поддерживается постоянное электрическое поле. Вследствие реактивного отталкивания от окружающей среды тангенциальное движение поверхности приводит к движению капли в целом, которое легко наблюдать. Относительная простота геометрических условий позволяет дать в этом случае точное математическое выражение для скорости движения капли по направлению электрического поля v:

$$v = \frac{\varepsilon E r}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}}, \qquad (133$$

где E—напряжение поля, ε—плотность заряда на поверхности ртути, r—радиус капли, μ и μ'—вязкости окружающего раствора и ртути, $\varkappa$—удельная электропроводность раствора. Приведенное уравнение было подтверждено измерениями отклонения под действием электрического поля ртутных капель, падающих в вязком глицериновом растворе [7].

верхней и нижней частями капли, а, наоборот, уменьшает ее при определенных условиях настолько, что движения поверхности приостанавливаются. Вследствие этого отрицательные полярографические максимумы обычно выражены слабее положительных. Более подробный анализ

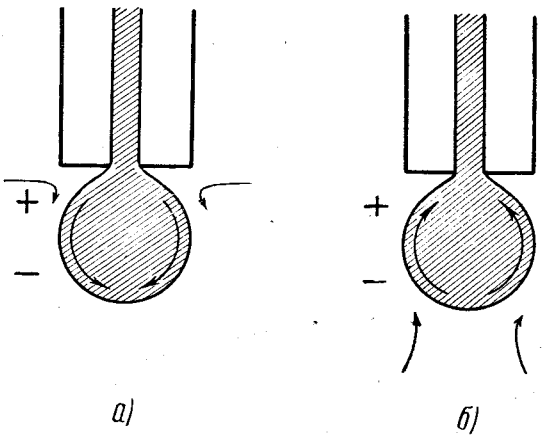


Рис. 62. Движение поверхности ртутной капли, вызванное неравномерной поляризацией: *а*) при положительном заряде поверхности ртути; *б*) при отрицательном заряде поверхности ртути

условий возникновения движения [8] приводит к выводу, что и в случае отрицательных максимумов увеличение поляризации дальше известного предела приводит к остановке тангенциальных движений и спаданию силы тока. Так как неравномерность поляризации связана с различием в омическом падении потенциала по путям тока к различным частям капли, то описанные полярографические максимумы (как положительные, так и отрицательные проявляются сильнее при большом удельном сопротивлении раствора и значительной плотности тока, т. е. при низкой концентрации фона и относительно высокой концентрации восстанавливающегося вещества.

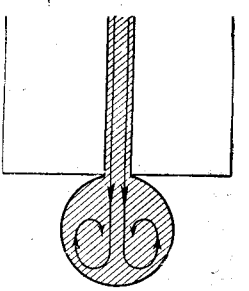


Рис. 63. Движения поверхности ртутной капли, вызванные вытеканием ртути из капилляра

Другая возможная причина возникновения тангенциальных движений поверхности ртутной капли, как показала Т. А. Крюкова [9], связана с самим вытеканием ртути из капилляра и с процессом роста капли. Ртуть вытекает из капилляра в виде тонкой струи, которая как бы пробивает висящую каплю до нижней ее части. Вследствие существования пограничного натяжения эта струя не может выйти из самой капли, поэтому она загибается и поднимается вдоль поверхности капли (рис. 63). Реальный механизм роста капли, таким образом, отличается от строго радиального роста, изображенного на рис. 60. Скорость этих движений поверхности зависит от скорости вытекания ртути из капилляра. В отличие от разобранного выше случая, при прочих равных условиях, она имеет наибольшую величину в точке нулевого заряда поверхности ртути. При смещении потенциала в обе стороны от точки нулевого заряда скорость движения поверхности уменьшается, так как появляющиеся на поверхности ртути заряды тормозят движение. Механизм этого тормо-

жения, которое, как показывает количественная теория, пропорционально квадрату поверхностной плотности заряда капли и обратно пропорционально удельной электропроводности раствора, будет разъяснен дальше. Таким образом, увеличение тока в этом случае сильнее всего сказывается в точке нулевого заряда и медленно уменьшается с удалением потенциала в обе стороны от этой точки (рис. 64). Максимумы на кривых зависимости силы тока от напряжения, вызванные вытеканием ртути, мы называем полярографическими максимумами 2-го рода, в отличие от вышеописанных максимумов 1-го рода. По причинам, которые будут разъяснены ниже, максимумы 2-го рода проявляются сильнее при высокой концентрации фона.

Из сказанного следует, что у поверхности ртутной капли обычно должны существовать течения, приводящие к размешиванию жидкости.

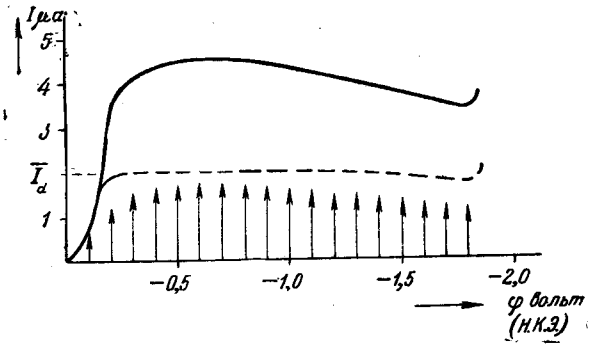


Рис. 64. Полярографический максимум второго рода на поляризационной кривой в растворе 3 н. KCl + $+3 \cdot 10^{-4}$ н. $HgCl_2$ (сплошная кривая). Пунктирная кривая выражает значения силы тока, не искаженные тангенциальными движениями поверхности. Стрелки обозначают относительные значения скорости движения поверхности при различных потенциалах

Эти течения могут быть сделаны видимыми, если в жидкости суспендировать мелкораздробленный порошок, например, активированного угля. Указанные эффекты (в особенности эффект 2-го рода) неразрывно связаны с работой капельного электрода, и поэтому, казалось бы, нельзя не учитывать усиление диффузии из-за размешивания жидкости.

Тем не менее величина тока диффузии, определяемая в полярографических исследованиях, во многих случаях хорошо согласуется со значениями, вычисленными при помощи приведенных выше формул для диффузии к радиально растущей капле; иначе говоря, тангенциальные движения поверхности в этих измерениях не сказываются. Это можно объяснить только тем, что удалось найти условия, при которых описанные тангенциальные движения поверхности ртути практически полностью подавляются, т. е. при которых поверхность не обладает подвижностью, свойственной жидкой поверхности, и ведет себя так, как поверхность раздуваемого резинового пузыря. Условия эти были найдены сначала опытным путем и только за последнее время получили теоретическое истолкование.

Простейший, хотя и не единственный, способ подавления тангенциальных движений, давно уже применяемый, заключается в прибавлении к раствору небольших количеств вещества, способного адсорбироваться

на поверхности ртути. Механизм действия такого поверхностно-активного вещества можно себе представить следующим образом. При движении поверхности ртути, например, от нижней к верхней части капли, поверхностная концентрация адсорбированных молекул изменяется: в нижней части капли, в которой поверхность растягивается, эта концентрация падает; в верхней части, где поверхность сокращается, она увеличивается. В нижней части капли, благодаря частичному отводу адсорбированных молекул, поверхностное натяжение повышается; увеличение концентрации адсорбированных молекул в верхней части капли приводит, напротив, к снижению поверхностного натяжения. В результате появляются силы, действующие вдоль поверхности от верхней части капли к нижней, т. е. в сторону, противоположную движению поверхности, и стремящиеся его остановить. При наличии адсорбированных частиц поверхность обладает поэтому как бы некоторой упругостью. При благоприятных условиях эффект торможения, связанный с адсорбцией, настолько велик, что тангенциальное движение поверхности ртути полностью приостанавливается.

Легко понять, что заряды двойного слоя должны оказывать тормозящее действие на движения поверхности подобно адсорбированным молекулам. Действительно, при растягивании заряженной поверхности ее натяжение возрастает, а при сжатии—убывает. Так как различия в поверхностной плотности зарядов в разных частях капли могут выравниваться благодаря объемной электропроводности раствора, то эффект торможения зарядами сказывается сильнее всего при низких концентрациях электролита, что приводит к сужению области потенциалов, в которой наблюдаются максимумы 2-го рода, по мере понижения концентрации фона.

Полная теория этих явлений разработана сравнительно недавно, и подробное ее рассмотрение в рамках настоящей книги невозможно[10].

Всякое воздействие, приостанавливающее тангенциальное движение поверхности, как, например, прибавление в раствор поверхностно-активных веществ, приводит к подавлению максимумов и к установлению силы тока, согласующейся с уравнением Ильковича.

Измерения тока при наличии полярографических максимумов также могут применяться в аналитической химии, так как уменьшение скорости движения поверхности ртутной капли, в результате которого уменьшается и ток максимума, является мерой содержания в растворе поверхностно-активных веществ. Величина полярографического максимума может служить, таким образом, для определения следов органических поверхностно-активных веществ, которые не восстанавливаются на ртутном капельном катоде и не могут быть определены обычными полярографическими методами[11].

§ 7. ДРУГИЕ ФОРМЫ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Капельный электрод обладает двумя основными достоинствами, обеспечившими его широкое внедрение в практику электрохимического исследования: 1) поверхность ртутной капли благодаря постоянному обновлению не загрязняется, и свойства ее всегда хорошо воспроизводимы; 2) при постоянной скорости капания величина предельного тока диффузии имеет вполне определенное значение, которое может быть предвычислено теоретически по уравнению (117). Как видно, однако, из § 5 и 6, применение электрода с изменяющейся во времени и подвижной поверхностью влечет за собой и ряд неудобств. В последнее время были предложены и другие варианты полярографического метода, в которых эти труд-

ности обходятся. Так, вместо капельного электрода можно использовать вращающийся твердый электрод, например, дисковый электрод; предельный ток в этом случае вычисляется по уравнению (85). Если увеличивать напряжение, наложенное на вращающийся электрод, находящийся в растворе восстанавливающихся веществ, то как и в случае капельного электрода, получается ряд волн, высота которых пропорциональна концентрации этих веществ. Вращающийся твердый электрод, сделанный например, из платины, свободен от вышеупомянутых недостатков ртутного капельного электрода и может быть применен для исследования реакций, протекающих при более положительных потенциалах, при которых ртуть уже подвергается окислению. Однако применение его требует определенного механического устройства для поддержания постоянной скорости вращения. Некоторое неудобство заключается также в том, что поверхность такого электрода изменяется в случае выделения твердых веществ в результате электрохимической реакции.

Интересная форма зависимости тока от напряжения получается в случае наложения возрастающего во времени напряжения на электрод, находящийся в покоящейся жидкости. И в этом случае сила тока возрастает при приближении к потенциалу, при котором возможно восстановление растворенного вещества. При дальнейшем возрастании напряжения ток, однако, не переходит в постоянный предельный ток диффузии, как в случае вращающегося электрода, так как с течением времени фронт диффузии удаляется от поверхности электрода (см. § 10 главы I), и подача вещества к электроду замедляется. Вместо волны, характеризующей реакцию восстановления на обычной полярограмме, в этом случае получается кривая с максимумом. Так как в обычных условиях вблизи поверхности электрода всегда происходит некоторое размешивание жидкости, вызванное изменениями плотности раствора при электролизе, то для использования последнего метода необходимо проводить изменение потенциала за короткий промежуток времени, в течение которого фронт диффузии не успевает еще отойти от поверхности на расстояния, на которых уже сказывается перемешивание жидкости, вызванное естественной конвекцией. Необходимо учесть при этом, что при быстром изменении потенциала заметная часть тока тратится на заряжение поверхности электрода (см. § 4 введения). Если время, в течение которого производится изменение потенциала, мало по сравнению с периодом капания, то и при этой форме полярографического анализа можно использовать капельный электрод и сохранить его преимущества, связанные с возможностью обновления поверхности. Для записи изменения силы тока во времени при быстром изменении потенциала необходимо применять осциллограф[12].

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ II

1. К тексту

1. J. Heyrovsky, Chem. Listy, **16**, 256 (1922); Phyl. Mag., **47**, 303 (1923)
2. D. Ilkovič, Coll. trav. chim. ČSR, **6**, 498 (1934); J. chim. phys., **35**, 129 (1938); D. McGillavry a. E. K. Rideal, Rec. trav. chim., **56**, 1013 (1937).
3. H. Strehlow, O. Mädrich u. M. v. Stackelberg, Z. Elektrochem, **55**, 244 (1951).
4. Я. П. Гохштейн, ЖАХ, **2**, 147 (1947). ЖФХ, **26**, 336 (1952).
5. И. Кольтгоф и Дж. Лингейн, Полярография, стр. 460—470 (1948).
6. О. Л. Канцан и М. Б. Нейман, ЖАХ, **5**, 178 (1950); И. Е. Эльпинер, «Успехи современной биологии», **23**, 161 (1947).

7. И. А. Багоцкая, ЖФХ, **23**, 1231 (1949).
8. А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич, ЖФХ, **21**, 1335 (1947); Т. И. Попова и Т. А. Крюкова, ЖФХ, **25**, 283 (1951).
9. Т. А. Крюкова, ЖФХ, **21**, 365 (1947).
10. А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич, ЖФХ, **21**, 1183 (1947); Т. А. Крюкова и А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **23**, 819 (1949).
11. Т. А. Крюкова, Сборник «Новые методы исследования поверхностных явлений», изд. АН СССР, 122 (1950).
12. Я. Гейровский, Техника полярографического исследования (1951); P. Delahay, J. phys. coll. chem., **55**, 570, 586 (1951).

2. Общая

1. И. Кольтгоф и Дж. Лингейн, Полярография, Госхимиздат (1948).
2. Я. Гейровский, Полярографический метод (1937).
3. Я. Гейровский, Техника полярографического исследования, Изд-во иностр. лит-ры, (1951).
4. M. v. Stackelberg, Polarographische Arbeitsmethoden, Berlin (1950).
5. J. Heyrovsky, Polarographie, Wien (1941).

Глава III

ВОДОРОДНОЕ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ

§ 1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

После того как реагирующая частица посредством диффузии или миграции подошла к поверхности электрода, она поступает в поле его молекулярного воздействия. Если реагирующей частицей является ион, то он должен войти в состав двойного слоя; нейтральная молекула может адсорбироваться поверхностью электрода. Эти стадии предшествуют собственно электрохимической реакции, при которой происходит передача зарядов от электрода к реагирующей частице.

Может возникнуть вопрос о том, играет ли скорость этих адсорбционных стадий существенную роль в электрохимической кинетике. До настоящего времени при изучении электрохимических процессов эти явления учитывались относительно редко. На основании имеющихся опытных данных можно сказать, что большинство такого рода адсорбционных процессов протекает достаточно быстро и поэтому они не должны влиять на кинетику процесса в целом. Это подтверждается, в частности, измерениями емкости двойного слоя ртутного электрода переменными токами различной частоты, о которых уже говорилось во введении. Эти измерения были доведены до частот порядка 100—200 тыс. герц, причем измеренная емкость оказалась независимой от частоты. Последнее показывает, что равновесие в двойном слое успевает установиться за время, которое мало по сравнению с таким периодом колебаний переменного тока*.

С другой стороны, из опыта следует, что сами электрохимические реакции часто протекают с небольшой скоростью. Для того чтобы увеличить эту скорость (иными словами, для того чтобы сделать возможным прохождение тока определенной плотности), необходимо изменить значение потенциала по сравнению с равновесным. Такое смещение потенциала при прохождении тока во многих случаях нельзя приписать концентрационной поляризации, так как оно наблюдается и тогда, когда не может

* В некоторых случаях необходимо, однако, учитывать медленность адсорбционной стадии, предшествующей собственно электрохимической реакции. Ниже мы еще вернемся к рассмотрению таких примеров.

быть и речи о недостатке реагирующего вещества у поверхности электрода. Таким образом, в этих случаях появляется поляризация иного рода, часто именуемая электрохимической поляризацией. По мере усовершенствования измерительной техники количество электрохимических реакций, при протекании которых удалось наблюдать такую поляризацию, сильно возросло.

Величина смещения потенциала электрода от равновесного его значения получила в электрохимии название перенапряжения.

Явление поляризации электродов при прохождении через них электрического тока было известно еще в первой половине XIX в. В более ранних работах это явление часто объяснялось наличием некоторого переходного сопротивления между электродом и раствором.

В 40-х гг. прошлого века профессор физики Петербургского университета акад. Э. Х. Ленц [1] и А. С. Савельев [2] указали на ошибочность такого представления и дали четкое разграничение между обычным сопротивлением и поляризацией. Они отметили, что в отличие от омического падения напряжения, которое линейно зависит от силы тока, величина поляризации при выделении газов лишь медленно возрастает при увеличении силы тока. Работами Ленца и Савельева были заложены основы количественного изучения поляризационных явлений.

Электрохимики уже давно обратили внимание на тот факт, что электролитическое выделение водорода из водных растворов на катодах из различных металлов сопровождается значительной поляризацией. Поэтому эта сравнительно простая и в то же время одна из наиболее важных для техники электрохимических реакций была наиболее полно и всесторонне изучена.

За последние два десятилетия в Советском Союзе был проведен ряд работ по изучению процесса разряда ионов водорода и выделения водорода в газообразном состоянии, а также по изучению других электрохимических процессов. В этих работах применялись новые точные методы исследования, в значительной мере исключающие возможность искажения результатов посторонними факторами.

В последующих параграфах излагаются в первую очередь результаты, полученные в этих работах. Относительно большое внимание, уделенное изложению опытных данных для реакции выделения водорода и их теоретическому обсуждению, обусловлено тем, что на примере этой реакции легко проследить ряд закономерностей электрохимической кинетики, которые являются общими и могут быть приложены и к другим электрохимическим реакциям.

Экспериментальная методика, разработанная на примере реакции выделения водорода и описанная ниже, также применима к исследованию поляризационных явлений при других электродных процессах.

§ 2. РАВНОВЕСНЫЙ ВОДОРОДНЫЙ ЭЛЕКТРОД И ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА

При погружении электрода из платинированной платины в раствор электролита, насыщенный газообразным водородом, на нем, как известно, устанавливается равновесие между молекулами, адсорбированными атомами и ионами водорода

$$H_2 \rightleftarrows 2H \rightleftarrows 2H^+ + 2e. \qquad (A)$$

Потенциал платинового электрода принимает значение, определяемое этим равновесием. Зависимость потенциала от активности водородных ионов в растворе a_{H^+} и от парциального давления газообразного водорода над раствором p_{H_2} дается термодинамическим уравнением

$$\varphi_p = \varphi_p^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}}. \qquad (134)$$

Согласно общепринятому определению электродных потенциалов, константа φ_p^0 для равновесного водородного электрода условно считается равной нулю (нормальная водородная шкала электродных потенциалов).

Значение потенциала равновесного водородного электрода, естественно, не зависит от материала электрода. Применение платинированной платины связано с тем, что на таком электроде быстро устанавливаются равновесные условия для реакции (А) и что на нем не протекают другие электрохимические реакции с участием материала электрода.

При пропускании тока через электрод равновесие (А) нарушается, и на поверхности электрода в зависимости от направления тока протекает электрохимическая реакция восстановления ионов водорода с образованием молекулярного водорода (если электрод служит катодом) или обратная реакция ионизации молекул водорода (если он служит анодом). Потенциал электрода сдвигается от равновесного значения в первом случае в отрицательную сторону, во втором случае в положительную (катодная и анодная поляризация электрода). Величина сдвига потенциала зависит от природы металлического электрода, от плотности тока, от состава раствора и от других факторов. В рассмотренном случае платинированной платины поляризация очень мала; в других случаях она может составить несколько десятых вольта и иногда превышает вольт.

Так, например, при катодном выделении водорода на ртутном электроде из однонормального раствора соляной кислоты при плотности тока $i = 1.10^{-4}$ *а/см*^{2} потенциал сдвигается на 0,94 *в* в отрицательную сторону по сравнению с равновесным водородным потенциалом. Предельный диффузионный ток ионов водорода i_d в этом растворе в зависимости от условий перемешивания может принимать значения порядка 0,1 или 1 *а/см*^{2}, т. е. он в несколько тысяч раз превосходит упомянутую плотность тока.

Как вытекает из законов концентрационной поляризации, изложенных в главе I (уравнение 58), сдвиг потенциала, вызванный концентрационными изменениями вблизи поверхности электрода, в этих условиях ничтожно мал, и им практически можно пренебречь. Смещение потенциала на 0,94 *в* поэтому не может быть обусловлено концентрационной поляризацией, а зависит от других причин, очевидно, связанных с электрохимической реакцией, протекающей на поверхности электрода при прохождении тока.

Как уже было указано в предыдущем параграфе, перенапряжением электрохимической реакции называется величина сдвига потенциала электрода, обусловленного электрохимической поляризацией. Удобно различать величины анодного и катодного перенапряжений η_A и η_K. Если мы обозначим через φ_p потенциал равновесного водородного электрода, а через φ—потенциал поляризованного электрода, то для анодной реакции (например, реакции ионизации молекул водорода) перенапряжение равно

$$\eta_A = \varphi - \varphi_p; \qquad (135)$$

для катодной реакции, в ходе которой потенциал сдвигается в отрицательную сторону,

$$\eta_K = \varphi_p - \varphi. \qquad (135а)$$

При таком определении величина η_A имеет, очевидно, положительный знак при анодной, а величина η_K при катодной поляризации.

Если электрохимическая поляризация невелика и особенно если концентрация реагирующих веществ мала, так что концентрационная поляризация наступает уже при малых плотностях тока, то приходится одновременно учитывать как концентрационную, так и электрохимическую поляризации. В этом случае для рационального определения величины η в уравнении (135) равновесный потенциал φ_p правильнее относить к тем значениям концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции, которые устанавливаются у поверхности электрода при прохождении реакции. Практически это, однако, не всегда возможно, так как значения эти часто неизвестны, и уравнение (135) часто применяют, подразумевая под φ_p равновесный потенциал в системе, состав которой не изменен прохождением тока. В дальнейшем мы будем предполагать, если обратное не оговорено, что электрохимическая поляризация не осложнена концентрационной, т. е. что применяемые величины плотностей тока значительно меньше величин предельных плотностей, возможных в данных условиях.

Понятие перенапряжения связано с избыточным напряжением, которое необходимо приложить к электролитической ванне сверх ее равновесной электродвижущей силы для проведения электролиза. Нужно, однако, иметь в виду, что в условиях технического электролиза это избыточное напряжение обусловлено не только электрохимической поляризацией обоих электродов ванны (т. е. собственно «перенапряжением» на электродах), но и омическим падением напряжения в растворе.

Явление перенапряжения при катодном выделении водорода имеет большое техническое значение в связи с тем, что, как основная или побочная, указанная реакция является частью многих важных электрохимических процессов. В отдельных случаях большое перенапряжение способствует правильному течению процесса и является желательным; в других случаях возникновение перенапряжения нежелательно.

Самым очевидным примером нежелательности и экономического вреда перенапряжения может служить процесс электролиза воды с целью электролитического получения водорода. Перенапряжение увеличивает необходимое электрическое напряжение и вызывает дополнительный расход электроэнергии. При величине перенапряжения в 0,3 *в* на каждые 1000 *кг* водорода требуется дополнительный расход 8300 *квч* электроэнергии, которая непроизводительно превращается в тепло. Такого же порядка перерасход энергии вследствие перенапряжения водорода на катодах имеет место в хлорном электролизе и в других промышленных электрохимических процессах.

С другой стороны, большое количество электрохимических процессов катодного восстановления протекает при электродных потенциалах, более отрицательных, чем потенциал равновесного водородного электрода. Если выделение водорода не сопровождалось бы значительным перенапряжением, то осуществление этих процессов было бы либо совсем невозможным, либо связано с очень низкими выходами по току, так как основная доля тока тратилась бы на нежелательное в этом случае выделение водорода. К таким процессам относится, например, процесс получения амальгамы натрия в хлорном электролизе, который протекает при потенциалах примерно на 1 *в* более отрицательных, чем потенциал равновесного водородного электрода в данном электролите. Указанный процесс поэтому становится возможным только из-за большого перенапряжения водорода на ртути. Точно так же использование свинцового аккумулятора не было бы возможным, если катодное выделение водорода на свинце не

сопровождалось бы большим перенапряжением. Следы мышьяка, платины и др. веществ в электролите свинцового аккумулятора являются исключительно вредными именно потому, что эти вещества снижают перенапряжение водорода на свинце, и в присутствии их большая часть химической энергии аккумулятора тратится на бесполезное выделение водорода на отрицательном электроде (саморазряд аккумулятора).

Приведенные примеры показывают, что при решении практических вопросов часто бывает полезным теми или другими путями понижать или повышать водородное перенапряжение на разных электродах. Это может быть достигнуто правильным подбором материала и состояния поверхности электрода, состава раствора и, наконец, режима электролиза—

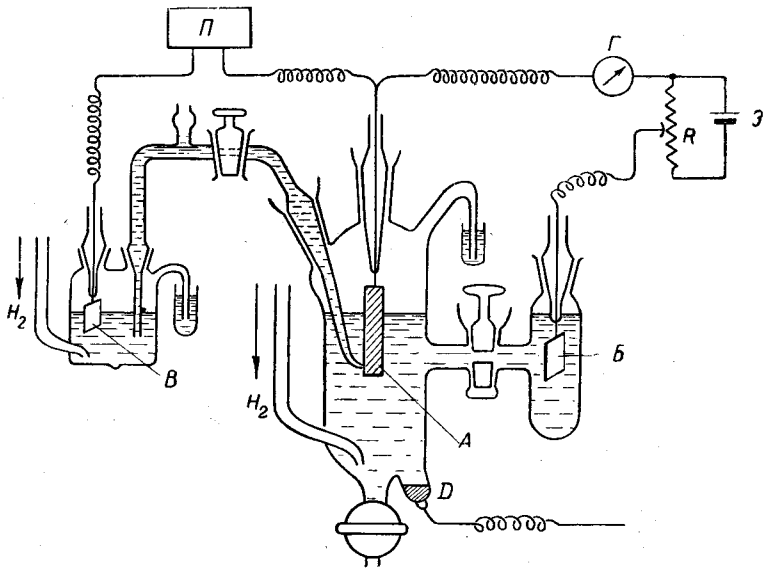


Рис. 65. Схема прибора для измерения водородного перенапряжения: *А*—исследуемый электрод, *Б*—вспомогательный электрод для поляризации, *В*—водородный электрод для измерений потенциала, *Г*—гальванометр, *D*—вспомогательный электрод для очистки раствора, *П*—потенциометр, *R*—реостат, *З*—источник тока

температуры, плотности тока и т. д. Задача эта может быть решена только на основе тщательного изучения влияния всех этих факторов в отдельности на кинетику процесса катодного выделения водорода.

Методы измерения перенапряжения сводятся к измерению потенциала электрода во время прохождения через него электрического тока. Измерения можно производить, например, по схеме, изображенной на рис. 65.

Исследуемый электрод *А* поляризуется при помощи вспомогательного электрода *Б*, т. е. через цепь, состоящую из этих двух электродов, пропускается ток от внешнего источника *З*. При изучении процесса восстановления ионов водорода изучаемый электрод включается катодом. Сила тока регулируется реостатом *R* и отсчитывается при помощи амперметра или гальванометра *Г*. Потенциал φ_A электрода *А* не может быть измерен по отношению к вспомогательному электроду *Б*, так как при прохождении тока потенциал этого электрода также смещается. По этой причине потенциал φ_A определяется при помощи второго вспомогательного электрода *В*, через который ток не проходит и потенциал которого поэтому остается постоянным. Разность потенциалов $\varphi_A - \varphi_B$ может быть измерена

потенциометром $П$ по обычной компенсационной схеме, применяемой для измерения равновесных э. д. с.

В разбавленных растворах или при больших значениях силы тока в растворе между электродами $А$ и $Б$ возникает значительное омическое падение потенциала. Для того чтобы оно не сказывалось на результатах измерения разности потенциалов $\varphi_A - \varphi_B$, необходимо, чтобы через слой раствора, находящийся между электродами $А$ и $В$, ток не проходил.

Это достигается тем, что к поверхности электрода $А$ подводится тонкая оттянутая стеклянная трубка (сифон), соединенная с той частью ячейки, в которой находится электрод $В$. Чем ближе кончик сифона подходит к электроду $А$, тем меньше омическое падение потенциала между поверхностью электрода и самим кончиком. Внутри сифона омического падения потенциала нет, так как при измерении потенциала компенсационным методом через него ток не проходит. Указанное приспособление в электрохимической литературе носит название капилляра Луггина, по имени предложившего его русского ученого.

В качестве вспомогательного электрода $В$ может служить любой электрод с достаточно устойчивым и воспроизводимым потенциалом, например, каломельный. При изучении кинетики выделения водорода, однако, удобно использовать в качестве вспомогательного электрода равновесный водородный электрод из платинированной платины, погруженный в раствор такого же состава, как и электрод $А$, и находящийся при той же температуре. В этом случае измеренная величина разности потенциалов между электродами $А$ и $В$, согласно определению, как раз и будет равняться величине перенапряжения водорода.

В ряде случаев потенциал электрода определяется не в момент прохождения тока, а через очень короткий промежуток времени после выключения тока. Специальными устройствами (коммутаторами) удается снизить промежуток времени между выключением тока и измерением до 10^{-4}—10^{-5} секунды. Такой коммутаторный метод измерения перенапряжения имеет то преимущество, что в измеренную величину сдвига потенциала не включается величина омического падения напряжения в растворе или в тонких поверхностных пленках на электроде. Применение этого метода связано, однако, с некоторыми трудностями, которые обусловлены тем, что после поляризации током большой плотности, например, в несколько десятых ампера на квадратный сантиметр, перенапряжение после выключения тока очень быстро спадает, так что даже через 10^{-5} сек. потенциал электрода может заметно сдвинуться от того стационарного значения, которое наблюдалось при прохождении тока. В этих случаях необходимо снимать кривую зависимости потенциала электрода от времени, протекшего после выключения тока, и экстраполировать эту кривую на момент выключения тока. Такая экстраполяция часто связана со значительными ошибками, как это видно на примере работ некоторых современных английских авторов (Хиклинга и Сольта)[3,20].

Измерения перенапряжения водорода, как и многие другие измерения кинетики электрохимических процессов, налагают большие требования на чистоту поверхности электрода и на чистоту раствора. Малейшие примеси многих органических или неорганических веществ сильно и в неконтролируемой степени искажают результаты измерения; это обесценивает многие из опубликованных в литературе экспериментальных данных. Чистота раствора достигается путем двукратной перегонки воды в приборах, не имеющих резиновых или пробковых соединений, и путем многократной перекристаллизации, прокаливания или перегонки применяемых реактивов. Большое значение имеет также предшествующая не-

посредственному измерению длительная очистка раствора катодной поляризацией при помощи вспомогательного катода, например, из того же металла, что и исследуемый катод (D на рис. 65), на котором осаждаются или разлагаются содержащиеся в растворе следы различных примесей.

Во многих отношениях самым удобным материалом для электродов при исследовании перенапряжения является ртуть, которая легко может быть очищена, дает идеально гладкую и легко обновляемую поверхность соприкосновения с раствором и обладает высоким значением перенапряжения. Поэтому ряд экспериментальных работ по изучению кинетики выделения водорода или других электрохимических реакций выполнены на ртутном электроде. При применении электродов из твердых металлов необходимо перед измерением по возможности удалить имеющиеся на поверхности загрязнения, а также образовавшиеся поверхностные окислы.

Перед измерением необходимо тщательно освободить раствор и измерительную ячейку от кислорода воздуха, так как кислород восстанавливается на катоде и при малых плотностях тока искажает результаты измерения. Очистка от кислорода осуществляется, как правило, многочасовым пропусканием чистого водорода через измерительную ячейку с электролитом и длительной катодной поляризацией при помощи добавочного катода.

Для измерений при высоких плотностях тока или в разбавленных растворах необходимо учесть влияние концентрационной поляризации. С целью повышения предельных значений плотности тока и достижения равномерных условий конвективной диффузии в растворе применяются те или иные способы перемешивания [4], например, электрод в виде вращающегося диска, теория которого изложена в главе I.

§ 3. ЗАВИСИМОСТЬ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ОТ ПЛОТНОСТИ ТОКА, МАТЕРИАЛА ЭЛЕКТРОДА И ТЕМПЕРАТУРЫ

Возникновение перенапряжения связано с прохождением тока через электрод, и для разных значений тока величина его различна. Поэтому не имеет смысла приводить величины перенапряжения без указания силы или плотности тока*, к которой они относятся. С этой точки зрения мало пригодны также так называемые минимальные значения перенапряжения при выделении газов, приводимые в старых справочниках и учебниках и относящиеся к началу видимого выделения пузырьков газа.

Зависимость потенциала электрода или перенапряжения от плотности поляризующего тока является поляризационной характеристикой данного электрода и выражается поляризационной кривой или определенным математическим соотношением.

---

* Напомним, что при сравнении данных поляризационных измерений на электродах любого размера удобнее рассматривать не силу тока, а плотность тока (т. е. отношение силы тока к поверхности электрода). Истинная поверхность твердого электрода, однако, почти всегда превышает его видимую, геометрическую поверхность. Например, для металла с обычной гладкой поверхностью истинная поверхность в 2—3 раза больше видимой поверхности. Так как отношение это обычно не известно с достаточной точностью, то в большинстве работ плотность тока относят к единице видимой поверхности металла. В случае платинированной платины и других электродов, покрытых слоем дисперсного металла, истинная поверхность во много раз больше видимой, и истинная плотность тока во столько же раз меньше условной плотности, рассчитанной на видимую поверхность. Поэтому и перенапряжение на таких электродах при обычных плотностях тока сильно снижено.

Для удобства рассмотрения опытных закономерностей при поляризации водородного электрода целесообразно различать две области плотностей тока: с одной стороны, область плотностей тока, при которых перенапряжение на данном электроде значительно больше величины $\frac{RT}{F}$, т. е. больше 25 *мв*, и, с другой стороны, область плотностей тока, при которых перенапряжение меньше этой величины.

Как вытекает из многочисленных опытных данных, в первом случае на многих электродах наблюдается линейная зависимость между величиной перенапряжения и логарифмом плотности тока

$$\eta = a + b \ln i \quad \text{или} \quad i = k \cdot e^{\frac{\eta}{b}}, \tag{136}$$

где a, b и k — константы $\left(k = e^{-\frac{a}{b}}\right)$.

Эта закономерность носит название формулы Тафеля.

Константа a уравнения (136), т. е. величина перенапряжения при плотности тока, равной единице ($i = 1 a/см^2$), зависит от природы металла электрода, от состояния его поверхности, состава раствора и температуры. Эта постоянная в основном характеризует степень необратимости процесса на электроде: чем больше a, тем больше перенапряжение при данной плотности тока, т. е. тем больше отклонение от равновесного состояния, так как изменения b в зависимости от природы электрода обычно относительно невелики.

Для катода из ртути в 1 н. серной кислоте величина a для процесса выделения водорода равна 1,415 *в*, для свинцового электрода—1,56 *в*. Такое высокое значение a типично для определенной группы металлов. Помимо свинца и ртути, к ней относятся, например, цинк, кадмий, олово и таллий. Для других металлов эта величина значительно меньше. Так для никеля $a = 0{,}6$ *в*, т. е. примерно на один вольт меньше, чем для свинца. Еще более низкое значение константы a имеют металлы платиновой группы, например, для платины $a = 0{,}1 - 0{,}3$ *в*. Необходимо отметить, что значения величины a в случае этих металлов чрезвычайно сильно зависят от степени чистоты их поверхности. Столь низкие значения a получаются только на электродах с активной поверхностью и при тщательной очистке растворов от загрязнений. Активация поверхности достигается, например, катодным ее восстановлением после предварительной анодной поляризации. Зависимость константы a, для разных металлов от состава раствора будет подробно рассмотрена в § 5.

Наиболее надежные значения констант a и b для реакции выделения водорода на ряде металлов сопоставлены в табл. 3*.

В последнее время были сделаны попытки установить количественные соотношения между константой a, определяющей величину перенапряжения на металле, и другими величинами, характеризующими физические свойства металла.

Так, А. К. Лоренц [17] установил интересную зависимость между постоянной a в уравнении перенапряжения и коэффициентом сжимаемости металла $\varkappa$. На рис. 66 сопоставлены значения a и величины $\frac{1}{\sqrt{\varkappa}}$ для самых различных металлов (обозначения металлов см. на рис. 66). На основании приведенных данных можно сделать вывод о том, что зависимость

---

* Значения a и b для многочисленных технических металлов были измерены А. Г. Печерской и В. В. Стендером [5].

Таблица 3

Значение констант a и b для реакции катодного выделения водорода на разных металлах при $t=20°$

Металл	Состав раствора	a в вольтах	b в вольтах	Автор
Свинец Pb . . .	1,0 н. H_2SO_4	1,56	0,110	Я. М. Колотыркин[6]
Таллий Tl . . .	1,7 н. H_2SO_4	1,55	0,140	То же
Ртуть Hg	1,0 н. H_2SO_4	1,415	0,113	З. А. Иофа[7]
Ртуть Hg	1,0 н. HCl	1,406	0,116	То же
Ртуть Hg	1,0 н. KOH	1,51	0,105	О. Л. Капцан и З. А. Иофа[8]
Кадмий Cd . . .	1,3 н. H_2SO_4	1,40	0,120	Я. М. Колотыркин[6]
Цинк Zn	1,0 н. H_2SO_4	1,24	0,118	—
Олово Sn	1,0 н. HCl	1,24	0,116	Бокрис и Парсонс[9]
Медь Cu	1,0 н. H_2SO_4	0,80	0,115	Г. М. Майтак[10]
Серебро Ag . . .	1,0 н. HCl	0,95	0,116	Бокрис и Парсонс[9]
Серебро Ag . . .	5,0 н. H_2SO_4	0,95	0,13	Б. Н. Кабанов[4]
Железо Fe . . .	1,0 н. HCl	0,70	0,125	В. А. Кузнецов и З. А. Иофа[11]
Железо Fe . . .	2,0 н. NaOH	0,76*	0,112	С. А. Розенцвейг и Б. Н. Кабанов[12]
Никель Ni . . .	0,11 н. NaOH	0,64	0,100	П. Д. Луковцев и С. Д. Левина[13]
Кобальт Co . . .	1,0 н. HCl	0,62	0,140	А. М. Муртазаев[14]
Палладий Pd . .	1,1 н. KOH	0,53	0,130	Н. А. Аладжалова[15]
Вольфрам W . .	1,0 н. HCl	0,23	0,040	Бокрис и Парсонс[9]
Вольфрам W . .	5,0 н. HCl	0,55	0,11	Бокрис и Аззам[16]
Платина Pt гладкая	1,0 н. HCl	0,10**	0,13**	П. И. Долин и Б. В. Эршлер
Платина Pt гладкая	1,0 н. NaOH + 1,5 н. Na_2SO_4	0,31**	0,097**	То же
Платина Pt гладкая	1,0 н. HCl	0,3***	0,14***	Бокрис и Аззам[16]

* Экстраполировано от $i=10^{-5}$ $a/см^2$.
** Исправлено на концентрационную поляризацию.
*** При $i > 1$ $a/см^2$.

постоянной a в уравнении для перенапряжения водорода от коэффициента сжимаемости $\varkappa$ выражается соотношением:

$$a = 2 - \frac{1}{\sqrt{\varkappa \cdot 10^6}}.$$

Н. Е. Хомутов[18], сопоставляя величину перенапряжения водорода с минимальным межатомным расстоянием в металлах, нашел, что минимальное значение перенапряжения соответствует расстоянию около 2,7 Å;

при переходе к металлам с меньшими или с большими значениями межатомного расстояния величина перенапряжения возрастает*.

Константа b, в отличие от константы a, мало зависит от природы металла или от состава раствора. Для многих металлов с чистой неокисленной поверхностью величина b принимает значения, близкие к $\frac{2RT}{F}$, т. е. при комнатной температуре 50 *мв* в случае выражения логарифма i в натуральных логарифмах или $50 \times 2{,}3 = 116$ *мв* при использовании десятичных логарифмов. (Значения b, приведенные в табл. 3, рассчитаны

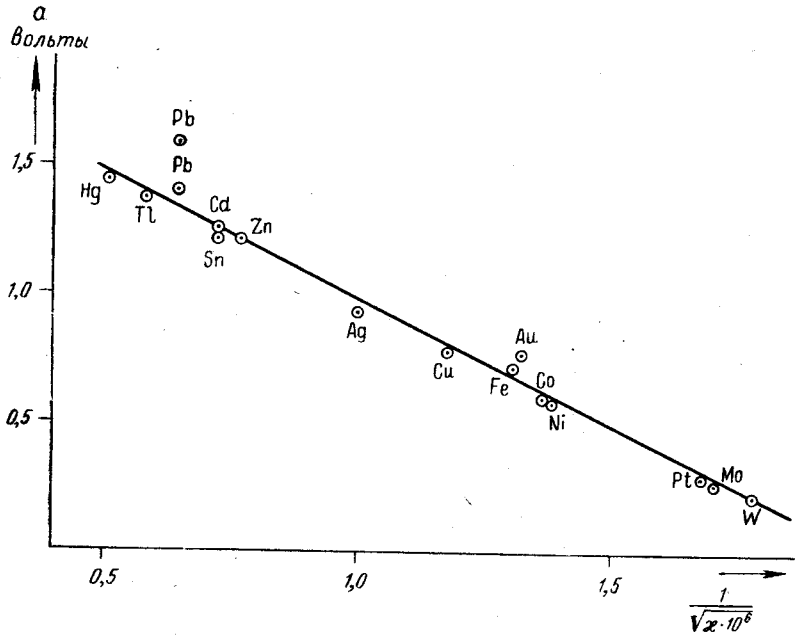


Рис. 66. Зависимость постоянной a от коэффициента сжимаемости металла $\varkappa$, выраженного в $см^2/г$

для десятичных логарифмов.) Это означает, что в области применимости уравнения (136) перенапряжение увеличивается примерно на 0,116 *в* при десятикратном увеличении плотности тока. На некоторых металлах с не очень высоким перенапряжением коэффициент b несколько меньше, например, на никеле. Более низкие значения b наблюдались некоторыми исследователями и на платине; данные для вольфрама противоречивы. На металлах с окисленной поверхностью, с которыми, в частности, обычно имеют дело в условиях технического электролиза, коэффициент этот часто имеет более высокое значение, доходящее до 0,2 *в* и выше. По причинам, которые станут ясны при изложении теории водородного перенапряжения, для выяснения механизма реакции существенно установить соотношение между величиной b и величиной $\frac{RT}{F}$. Поэтому коэффициент перед логарифмом плотности тока в уравнении Тафеля часто выражают через $\frac{RT}{\alpha F}$, где α — некоторая постоянная, определяемая соотношением

$$\alpha = \frac{RT}{bF}. \qquad (136а)$$

* Результаты сопоставления теплот плавления и испарения, а также работ выхода электрона с величинами a для ряда металлов приводятся Н. И. Кобозевым [60].

Таким образом,

$$\eta = a + \frac{RT}{\alpha F} \ln i. \qquad (136б)$$

Как следует из вышесказанного, для большинства металлов α близко к 0,5.

При оценке точности приведенных в табл. 3 данных нужно иметь в виду, что значения перенапряжения, полученные различными авторами в более ранних работах, отличались часто на несколько десятых вольта. В настоящее время величина перенапряжения на ртути установлена с точностью до нескольких милливольт. В случае твердых металлов необходимо всегда учитывать, что величина перенапряжения зависит от способа подготовки поверхности. При соблюдении определенной методики обработки поверхности перед измерениями величина перенапряжения на твердой поверхности может быть воспроизведена с точностью до двух-трех сотых вольта.

Соотношение (136), естественно, не может быть применено в случае очень низких плотностей тока, так как по мере уменьшения плотности тока до нуля перенапряжение, согласно определению, стремится к нулю, а не к $-\infty$, как вытекает из уравнения (136).

При малых перенапряжениях наблюдается зависимость другого характера, а именно—величина перенапряжения прямо пропорциональна плотности тока, проходящего через электрод:

$$\eta = wi. \qquad (137)$$

Коэффициент w зависит от природы металла и от других факторов; он так же, как и константа a, характеризует степень необратимости водородного электрода на данном металле.

Указанная зависимость между перенапряжением и плотностью тока формально аналогична закону Ома, причем величина w играет роль сопротивления на единицу поверхности электрода. Так, для Pt в щелочном растворе $w = 41$ *ом·см*^{2}. Пока токи, проходящие через электрод, малы, сдвиги потенциалов таковы, как будто они вызываются некоторым переходным сопротивлением. Это сходство, однако, как уже указывалось выше, лишь внешнее. В действительности, причины появления сдвига потенциала в этом случае иные; подробнее об этом речь будет ниже.

Закономерности (136) и (137) соблюдаются как для катодного процесса разряда водородных ионов, так и для анодного процесса ионизации молекулярного водорода.

Область малых перенапряжений, в которой наблюдается пропорциональность между перенапряжением и плотностью тока, удобно изучать на платиновом электроде или на электродах из других металлов, обладающих низкими значениями констант a и w. Многочисленные измерения показали, что константа w для одного и того же электрода имеет одинаковое значение как для анодного, так и для катодного процессов. Анодная и катодная кривые перенапряжения для платинового электрода могут поэтому быть изображены прямой, проходящей через начало координат и не обладающей точкой излома (участок *Б—Г* кривой на рис. 67). При возрастании плотности тока поляризационные кривые начинают изгибаться в сторону оси плотностей тока и постепенно, в соответствии с закономерностью, выражаемой уравнением (136), принимают логарифмический вид (участки *Б—В* и *Г—Д*).

Поляризационные кривые анодного процесса ионизации водорода не могут быть продолжены до высоких плотностей тока, так как вслед-

ствие малой растворимости газообразного водорода в водных растворах довольно быстро сказывается концентрационная поляризация по водороду, и величина тока стремится к предельному значению, определяемому скоростью подачи растворенного водорода к электроду (участок *А—Б* кривой на рис. 67). Можно расширить пределы измерения анодной ветви, если, увеличивая давление водорода, повысить его растворимость в электролите.

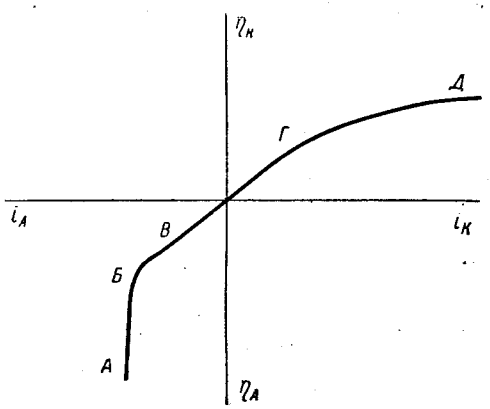


Рис. 67. Анодный и катодный участки поляризационной кривой водородного электрода

На других металлах (кроме металлов платиновой группы, а в щелочной среде—кобальта и никеля и, в определенных условиях, серебра) процесс ионизации водорода вообще не может быть исследован, так как при анодной поляризации мы попадаем в области потенциалов, при которых металл сильно окисляется или растворяется. Большинство экспериментальных исследований поляризации водородного электрода относятся поэтому только к катодному процессу восстановления ионов водорода, а не к анодному процессу; по этой причине мы в дальнейшем рассмотрим преимущественно закономерности катодного процесса.

Для графического изображения кривой перенапряжения при не слишком малых плотностях тока удобно пользоваться полулогарифмической

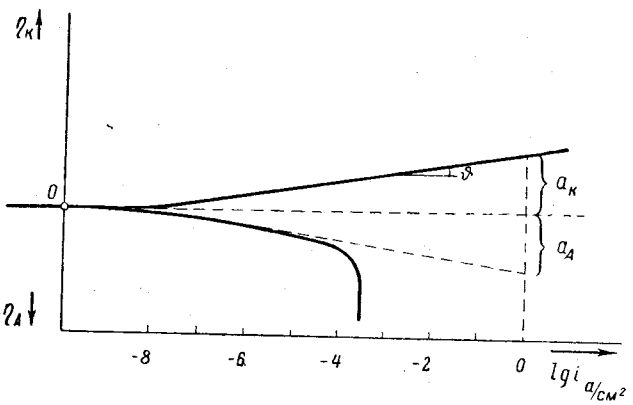


Рис. 68. Зависимость перенапряжения при катодном и анодном процессах от плотности тока в полулогарифмическом масштабе; $\operatorname{tg}\vartheta = b$

системой координат, т. е. откладывать вдоль одной из осей координат не сами величины плотностей тока, а их логарифмы (см. рис. 68). При этом во всем интервале плотностей тока, в котором применимо уравнение (136), поляризационная кривая выражается прямой линией. В области малых перенапряжений кривая изгибается в сторону оси логарифмов плотности тока и асимптотически приближается к нулю перенапряжения при возрастании отрицательного значения логарифма. При таком

способе изображения на одном графике можно сопоставить значения перенапряжения в большом интервале изменения плотностей тока; этот способ, однако, неудобен при очень низких значениях плотности тока.

Область «высоких» перенапряжений реакции катодного выделения водорода может быть наблюдена и изучена почти на всех металлах. На металлах платиновой группы переход к логарифмической зависимости (136) наступает лишь при высоких плотностях тока; при измерении перенапряжения в этом случае необходимо учитывать концентрационную поляризацию. На других металлах перенапряжение водорода достаточно велико, так что логарифмическую зависимость можно наблюдать уже при сравнительно низких плотностях тока (например, при $i=10^{-6}$ $a/см^2$).

Можно было бы ожидать, что и на этих металлах дальнейшее снижение плотности тока позволило бы перейти в область малых перенапряже-

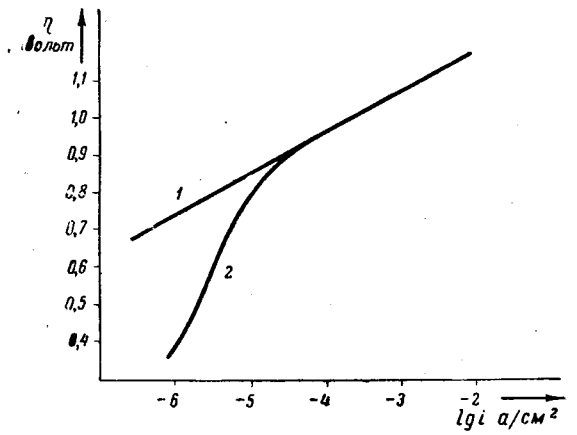


Рис. 69. Действие следов кислорода на поляризацию при выделении водорода; *1*—нормальная зависимость перенапряжения водорода от плотности тока, *2*—зависимость поляризации от плотности тока в присутствии небольших количеств кислорода.

ний с пропорциональной зависимостью от плотности тока. Измерение при очень низких плотностях тока, однако, значительно осложняется вследствие того, что в растворе всегда присутствуют хотя бы очень малые следы кислорода и других веществ, которые восстанавливаются на катоде наряду с ионами водорода. Протекание дополнительного восстановительного процесса увеличивает плотность тока при одном и том же значении потенциала, или, что то же самое, снижает перенапряжение при одной и той же плотности тока (деполяризация электрода). До тех пор, пока ток восстановления водорода велик, этими побочными процессами можно пренебречь. Если, однако, плотность поляризующего тока мала, скорости процессов восстановления водородных ионов и других окислителей могут стать сравнимыми, что приводит к искажению поляризационной кривой процесса восстановления ионов водорода, выражающемуся в сильном снижении измеренного перенапряжения при низких плотностях тока (см. рис. 69).

Другим своеобразным источником затруднений при измерениях с очень низкими плотностями тока является существование заряда двойного слоя. Предположим в качестве примера, что при поляризационном измерении мы изменили плотность тока с 10^{-10} до 10^{-9} $a/см^2$. При этом

потенциал электрода должен стать отрицательнее на 0,12 *в*, для чего ему нужно сообщить около 2 *мкул* на $см^2$ (если считать емкость двойного слоя равной 18 μF на $см^2$). Если бы даже весь поляризационный ток (10^{-9} $а/см^2$) тратился только на заряжение поверхности, то потребовалось бы $\frac{2 \cdot 10^{-6}}{10^{-9}}$ *сек.*, т. е. около 30 минут, чтобы установилось новое значение потенциала. Таким образом, большая величина емкости двойнослойного конденсатора осложняет поляризационные измерения при крайне низких плотностях тока (например, 10^{-10} $а/см^2$). По указанным причинам изучение области низких перенапряжений на металлах с высоким значением константы a сопряжено с большими экспериментальными трудностями.

Простое соотношение (136), установленное Тафелем на основании недостаточно точного экспериментального материала, в настоящее время проверено для ряда металлов в очень широком интервале плотностей тока. Например, можно с уверенностью сказать, что для ртутного электрода оно оправдывается в интервале плотностей тока от 10^{-7} до 1 $а/см^2$ с постоянными значениями коэффициентов a и b; с несколько меньшей уверенностью можно расширить этот интервал на значения плотностей тока от 10^{-9} до 100 $а/см^2$ [4, 16]. Таким образом, можно изменять плотность тока или скорость реакции в миллионы или даже в миллиарды раз и при этом сохранить одну и ту же количественную зависимость. В химической кинетике нет другого примера, в котором уравнение скорости реакции сохранялось бы в таком широком интервале изменения самой величины скорости. Обычно в таких случаях в зависимости от условий изменяется механизм реакции, а следовательно, изменяются и закономерности. В этом отношении уравнение (136) является замечательным по своей простоте и по ширине интервала скоростей, для которого оно применимо.

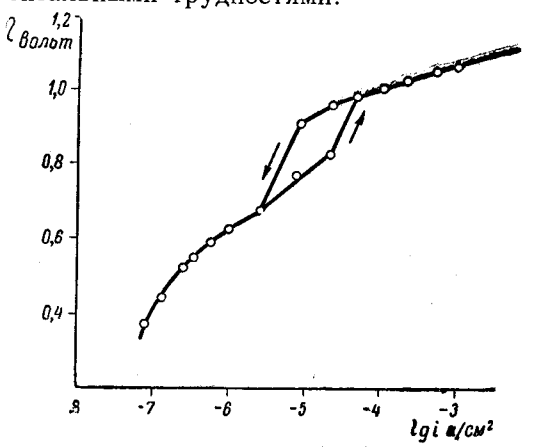


Рис. 70. Зависимость перенапряжения водорода на свинцовом электроде от плотности тока

Существуют, однако, электроды, для которых в некотором интервале плотностей тока получается более сложная зависимость. Например, для свинцового электрода, как показал Я. М. Колотыркин, зависимость перенапряжения от $\ln i$ изображается двумя прямыми, переходящими друг в друга при некоторой, сравнительно небольшой, плотности тока. Величина этой плотности тока несколько различна при переходе от малых значений плотности тока к более высоким и обратно, что приводит к появлению гистерезисной петли на поляризационной кривой [19] (см. рис. 70). Аналогичные явления наблюдаются также на кадмиевом и на таллиевом электродах [6]. Для всех этих трех металлов потенциал, при котором происходит переход от одной кривой к другой, лежит вблизи потенциала точки нулевого заряда. В ряде случаев такую более сложную поляризационную зависимость можно связать с изменениями состояния поверхности в зависимости от потенциала электрода. Такими изменениями состояния вызываются также часто наблюдаемые длительные изменения величины перенапряжения при сохранении постоянной плотности тока.

Некоторыми исследователями высказывалось утверждение, что при сильном увеличении плотности тока рост перенапряжения замедляется и что величина перенапряжения стремится к предельному значению или даже начинает снижаться [20]. Эти работы вызывают, однако, ряд возражений, и реальность описанного явления сомнительна. Так, чтобы избежать необходимости внесения поправки на омическое падение потенциала в растворе, авторы эти измеряли спад потенциала после размыкания тока и экстраполировали значения потенциала на момент размыкания. Как уже было упомянуто, при больших плотностях тока такая экстраполяция легко приводит к ошибкам. Для случая ртутного электрода было показано [3], что при правильном учете зависимости потенциала от времени, протекшего после размыкания тока (см. ниже), результаты, полученные по описанному методу, подтверждают применимость уравнения Тафеля и в области высоких плотностей тока.

В некоторых случаях аномальные зависимости перенапряжения от плотности тока наблюдаются при наличии загрязнений, понижающих перенапряжение на катоде, если последние адсорбируются лишь при сильной катодной поляризации [21].

В ряде работ описывалось приближение тока при выделении водорода к предельному значению по мере увеличения катодной поляризации. Последнее связано, однако, обычно с концентрационной, а не с электрохимической поляризацией; предельное значение тока в этих случаях удается увеличить усилением перемешивания. Возможность приближения к предельному току выделения водорода, обусловленному медленностью электрохимического, а не диффузионного процесса, в случае Ni-электрода в настоящее время все же не может быть окончательно отвергнута [16].

Величина водородного перенапряжения в сильной степени зависит от температуры, а именно—с повышением температуры величина перенапряжения, как правило, снижается. Для металлов с высоким перенапряжением, как ртуть, свинец и др., величина температурного коэффициента перенапряжения при средних плотностях тока составляет примерно 2—4 *мв* на градус. Наклон кривых зависимости η от $\lg i$, т. е. константа b в уравнении (136) увеличивается с ростом температуры, в первом приближении пропорционально абсолютной температуре. Иначе говоря, постоянная a в уравнении (136б) практически не зависит от температуры. Для температурного коэффициента перенапряжения мы получаем поэтому выражение

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial t}\right)_i = \frac{da}{dt} + \frac{R}{\alpha F} \ln i. \qquad (138)$$

Так как $\frac{da}{dt} < 0$, то температурный коэффициент перенапряжения по своей абсолютной величине больше при малых плотностях тока и меньше при высоких плотностях тока, как это видно из рис. 71, на котором изображены кривые водородного перенапряжения на ртутном электроде в растворе 0,25 н. H_2SO_4 при температурах 0,3°, 20°, 40°, 60° и 80° С [22].

Снижение величины водородного перенапряжения с повышением температуры указывает на ускорение реакции разряда иона водорода. Из зависимости скорости реакции от температуры, как известно, может быть определена величина энергии активации реакции. Соотношение между температурным коэффициентом скорости реакции v и энергией активации W выражается уравнением Аррениуса

$$\frac{d \ln v}{dT} = \frac{W}{RT^2}. \qquad (139)$$

Применение уравнения (138) к вычислению энергии активации разряда иона водорода связано, однако, с некоторыми трудностями [23]. Дело в том, что при дифференцировании v по T все другие переменные, от которых зависит скорость реакции, как, например, концентрации реагирующих веществ, должны оставаться постоянными. В случае электрохимической реакции скорость процесса зависит, однако, не только от состава раствора, но и от потенциала электрода. Поэтому, применяя уравнение (138) к электрохимическому процессу, при дифференцировании по T нужно соблюдать не только постоянство состава раствора, но и постоян-

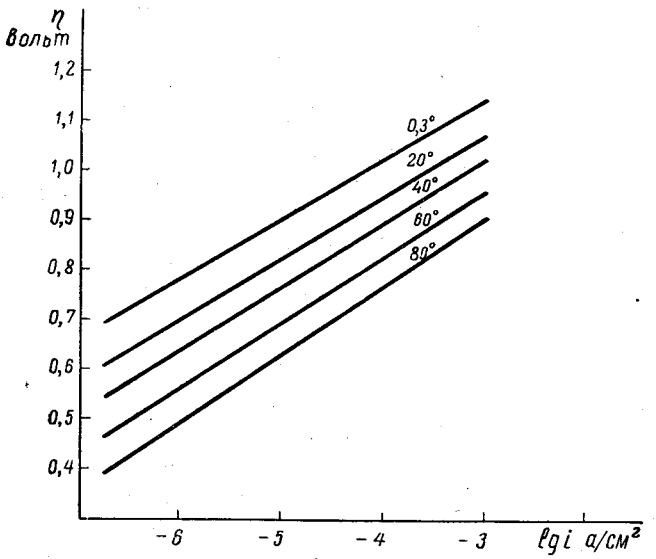


Рис. 71. Зависимость перенапряжения водорода на ртутном электроде от плотности тока в растворах 0,25 н. H_2SO_4 при разных температурах

ство потенциала электрода. Иначе говоря, величину W следовало бы найти из уравнения

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{\varphi} = \frac{W}{RT^2} . \qquad (139а)$$

Практически, однако, мы не можем выполнить условие $\varphi = \text{const}$ при сопоставлении плотностей тока при разных температурах. Происходит это потому, что потенциалы электродов, находящихся при различных температурах, непосредственно не сравнимы между собой, так как наличие температурного градиента в растворе электролита вызывает в нем появление скачка потенциала, величина которого не может быть рассчитана или непосредственно измерена. Поэтому обычно в основу определения энергии активации процесса разряда кладут несколько иное соотношение, а именно—дифференцирование $\ln i$ по T производят не при постоянном потенциале, а при постоянном перенапряжении η, благодаря чему избегается необходимость сравнения потенциалов электродов, находящихся при разных температурах. Определенную таким образом энергию активации, в отличие от W, обозначим буквой A

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{\eta} = \frac{A}{RT^2} . \qquad (139б)$$

Как показал Темкин [23], между W и A существует следующая простая зависимость

$$W = A + \alpha q,$$

где q—количество тепла, поглощаемое при образовании 1 грамм-эквивалента ионов водорода из газообразного молекулярного водорода при равновесном потенциале.

Величина A (как и W) зависит от η. Действительно, как легко вывести из уравнения (136б),

$$A = A_0 - \alpha F \eta, \qquad (140)$$

где A_0—величина A при $\eta = 0$. По наиболее точным данным для 0,1 н. HCl величина A_0 равна 21 700 кал. Ниже будет уточнен физический смысл этой величины.

§ 4. ТОК ОБМЕНА

Наличие двух разных кинетических закономерностей для процесса выделения водорода при высоких и при низких значениях перенапряжения не должно быть истолковано как результат существования двух различных механизмов этого процесса. Напротив, легко показать, что появление пропорциональности между перенапряжением и плотностью тока при низких перенапряжениях является естественным следствием логарифмической зависимости при высоких плотностях тока. Нижеприводимое рассуждение не связано с предположением о правильности какого-либо определенного механизма реакции.

До сих пор под силой (или плотностью) анодного или катодного тока мы всегда понимали величину тока, текущего во внешней цепи (например, от источника тока) и проходящего через рассматриваемый электрод. В равновесном состоянии измеряемый внешний ток равен нулю. Как известно, с молекулярно-кинетической точки зрения состояние равновесия, однако, нельзя рассматривать как состояние покоя. Между молекулярным водородом и ионами водорода в растворе имеет место постоянный обмен. Некоторое число молекул переходит в ионное состояние, отдавая электроду электроны; одновременно с этим эквивалентное количество ионов разряжается, захватывая излишние электроны. Под величиной тока обмена i^0 подразумевают количество электричества, участвующее в единицу времени в такой реакции обмена.

Наличие тока обмена при равновесном потенциале может быть доказано методом меченых атомов. Если, например, погрузить водородный электрод в раствор, содержащий тяжелую воду, но насыщенный обычным водородом, то даже при отсутствии поляризации электрода можно доказать через некоторое время наличие тяжелого водорода—дейтерия—в газовой фазе. Еще более наглядно можно обнаружить ток обмена при помощи неустойчивого изотопа водорода с атомным весом 3—трития, который является радиоактивным. Необходимо, однако, отметить, что при количественном определении тока обмена таким путем нужно учесть различие, существующее между реакционной способностью различных изотопов. Так, ток обмена между дейтерием и ионом D^+ несколько меньше тока обмена между водородом и ионом H^+.

При поляризации электрода равновесие нарушается и число образовавшихся в единицу времени ионов уже не равняется числу исчезнувших. Количество электричества, потребляемое в единицу времени на $см^2$ поверхности в процессе разряда водородных ионов, назовем плотностью

тока разряда и обозначим через $\vec{i}$. Аналогично определим плотность тока ионизации $\overleftarrow{i}$.

При катодной поляризации электрода величина тока разряда превышает величину тока ионизации на величину поляризующего катодного тока

$$i_K = \vec{i} - \overleftarrow{i}. \tag{141}$$

По мере роста тока катодной поляризации величина $\vec{i}$ возрастает; напротив, нет никаких оснований предположить возрастание величины $\overleftarrow{i}$. При достаточно сильной поляризации можно, следовательно, пренебречь $\overleftarrow{i}$ по сравнению с $\vec{i}$ и приближенно считать $i_K \approx \vec{i}$.

Внешний ток анодной поляризации равен избытку тока ионизации над током разряда:

$$i_A = \overleftarrow{i} - \vec{i}. \tag{141a}$$

Совершенно аналогично при достаточно высокой анодной поляризации можно приближенно считать $i_A \approx \overleftarrow{i}$.

При равновесии измеряемый внешний ток равен нулю, и ток разряда по величине равен току ионизации

$$\vec{i}_p = \overleftarrow{i}_p = i^0,$$

где i^0, по определению,—величина тока обмена.

Изложенные раньше опытные закономерности, связывающие перенапряжение и плотность тока, относились к величине непосредственно измеряемых катодного и анодного токов, а не к величине токов разряда или ионизации. Поскольку, однако, логарифмическая зависимость наблюдается в области больших поляризаций, в которой величина катодного и анодного токов может быть приближенно приравнена соответственно величине тока разряда и тока ионизации, то отсюда можно заключить, что логарифмическая зависимость характерна и для этих токов.

Уравнение (136) для катодной поляризации поэтому можно писать в виде

$$\eta_K = a_K + b_K \ln \vec{i} \quad \text{или} \quad \vec{i} = k' e^{\frac{\eta_K}{b_K}}, \tag{142}$$

(где $k' = e^{-\frac{a_K}{b_K}}$), а для анодной поляризации

$$\eta_A = a_A + b_A \ln \overleftarrow{i} \quad \text{или} \quad \overleftarrow{i} = k'' e^{\frac{\eta_A}{b_A}}, \tag{143}$$

(где $\kappa'' = e^{-\frac{a_A}{b_A}}$).

Сделаем единственное допущение, что такая логарифмическая зависимость для токов разряда и ионизации, сохраняющаяся в широкой области потенциалов, сохраняется и в области, близкой к равновесному потенциалу водородного электрода.

Тогда для катодного тока при малых поляризациях можно написать

$$i_K = \vec{i} - \overleftarrow{i} = k' e^{\frac{\eta_K}{b_K}} - k'' e^{\frac{\eta_A}{b_A}}. \tag{144}$$

Из условия равновесия $i = 0$ при $\eta_K = \eta_A = 0$ следует, что $k' = k'' = i^0$. Кроме того, по определению перенапряжения, согласно уравнениям (135)

и (135а), $\eta_К = -\eta_А$. Уравнение (144) можно, таким образом, переписать в виде

$$i_К = i^0 \left(e^{\frac{\eta_К}{b_К}} - e^{-\frac{\eta_К}{b_А}}\right). \qquad (144а)$$

При малой поляризации электрода, когда величина перенапряжения мала по сравнению с $b_К$ и $b_А$, можно разложить экспоненциальные члены уравнения (144а) в ряд и ограничиться первыми двумя членами разложения

$$i_К = i^0 \left[\left(1+\frac{\eta_К}{b_К}+\ldots\right)-\left(1-\frac{\eta_К}{b_А}+\ldots\right)\right] = i^0\left(\frac{1}{b_К}+\frac{1}{b_А}\right)\eta_К. \qquad (145)$$

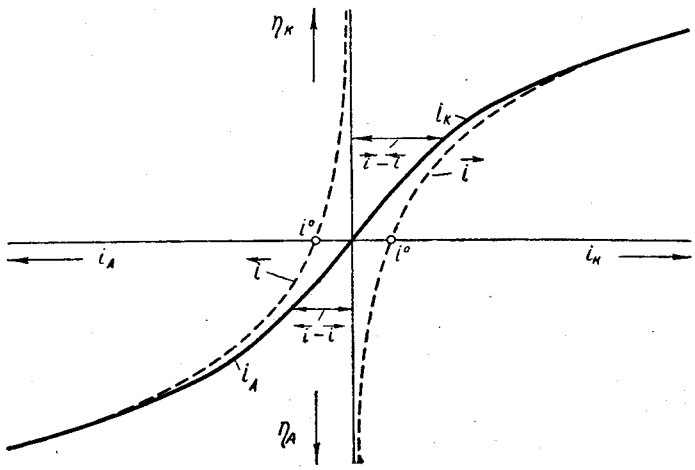


Рис. 72. Зависимость перенапряжения от величин токов разряда и ионизации и от катодного и анодного токов

Такое же соотношение получается и для $i_А$, так что индекс к при i и η в уравнении (145) можно опустить:

$$i = i^0\left(\frac{1}{b_К}+\frac{1}{b_А}\right)\eta. \qquad (145а)$$

Из вывода уравнения (145а) видно, что пропорциональность между перенапряжением и плотностью тока при малой поляризации естественно возникает, как результат наложения двух процессов—процесса разряда и процесса ионизации,—каждый из которых подчиняется логарифмической зависимости. Кроме того, из этого уравнения вытекает зависимость между константами a, b и w опытных уравнений перенапряжения (136) и (137)

$$w = \frac{\eta}{i} = \frac{1}{i^0\left(\frac{1}{b_К}+\frac{1}{b_А}\right)} = \frac{e^{\frac{a_К}{b_К}}}{\frac{1}{b_К}+\frac{1}{b_А}}. \qquad (146)$$

Сказанное наглядно иллюстрируется рисунком 72, на котором изображена зависимость перенапряжения от плотности токов разряда и ионизации, а также от плотности внешнего тока. Точки, отвечающие значениям $\vec{i}$, $\overleftarrow{i}$ и $i_К = \vec{i} - \overleftarrow{i}$ при определенном $\eta_К$, и, подобным же образом,

точки, отвечающие значениям $\vec{i}$, $\overleftarrow{i}$ и $i_A = \overleftarrow{i} - \vec{i}$ при определенном η_A, лежат на прямых, параллельных оси абсцисс, проходящих при соответствующих значениях η_K или η_A. Из рис. 72 видно, что вблизи равновесного потенциала ($\eta = 0$) кривая, построенная по абсолютным значениям разностей абсцисс логарифмических кривых, представляет собой прямую, проходящую через начало координат; при увеличении поляризации прямолинейность нарушается, и кривая для внешнего тока все больше приближается к логарифмическим кривым. Точки пересечения кривых для $\vec{i}$ и $\overleftarrow{i}$ с осью абсцисс (со значением перенапряжения $\eta = 0$) дают величину тока обмена. В полулогарифмическом масштабе эти кривые принимают вид, указанный на рис. 73. При этом способе изображения кривые для тока разряда и для тока ионизации обладают прямолинейным течением во всей области плотностей тока.

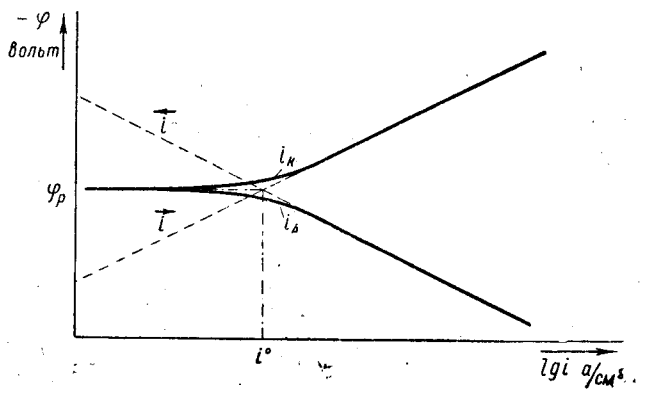


Рис. 73. Зависимость перенапряжения от логарифма плотности токов разряда и ионизации и от логарифма катодного и анодного токов

Напомним, что из поляризационных измерений можно непосредственно определить лишь кривые зависимости перенапряжения от внешнего тока. Из рис. 73 вытекает, что из поляризационных измерений можно косвенным путем найти ток обмена, если экстраполировать прямолинейный участок кривой перенапряжения (в полулогарифмической системе координат) до значения перенапряжения, равного нулю*.

§ 5. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА НА ВЕЛИЧИНУ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ВОДОРОДА

Большое значение для выяснения механизма электрохимической реакции катодного выделения водорода и для определения причин возникновения перенапряжения имеет исследование влияния состава раствора на величину перенапряжения. В зарубежной электрохимической литературе

* В следующих параграфах, в которых будут рассматриваться опытные данные главным образом катодной реакции выделения водорода (а не анодной реакции ионизации водорода), мы опустим в тех местах, где это не может вызвать недоразумения, индекс К в выражениях для катодного перенапряжения η_K, для констант a_K и b_K и для катодного тока i_K (i без индекса с отрицательным знаком будет соответствовать в этом случае анодному току).

этот вопрос неоднократно рассматривался, но не был правильно решен. В большинстве старых работ, в обзорах и учебниках прочно укоренилось представление о независимости величины перенапряжения от состава раствора и, в частности, от концентрации водородных ионов или pH раствора. В действительности, однако, как это вытекает из иследований чешского ученого Герасименко [63] и, особенно, из работ советских авторов, состав раствора оказывает сильное влияние на кинетику выделения водорода и на величину перенапряжения. В рамках данного курса нет возможности привести полностью весь экспериментальный материал; остановимся лишь на нескольких важных случаях.

В не очень концентрированных растворах сильных кислот, не содержащих посторонних электролитов (например, нейтральных солей), перенапряжение водорода, действительно, не зависит от концентрации кислоты,

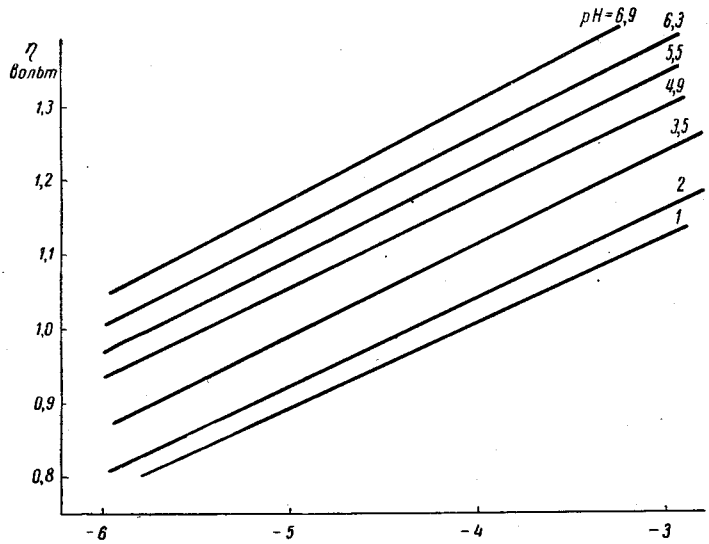


Рис. 74. Зависимость перенапряжения водорода на ртутном электроде от плотности тока в буферных растворах в интервале pH от 1 до 7

т. е. от pH раствора. Так, например, поляризационные кривые процесса выделения водорода на ртутном катоде из растворов 0,1 н., 0,01 н. и 0,001 н. HCl почти полностью совпадают [24]. Это совпадение служило причиной для широкого распространения взгляда о независимости перенапряжения от pH раствора. Как будет показано ниже, эта независимость перенапряжения от pH в чистых растворах сильных кислот является, однако, результатом противоположного действия двух факторов и отнюдь не должна рассматриваться как характерная особенность процесса выделения водорода. Наоборот, во всех других случаях величина перенапряжения сильно меняется в зависимости от pH раствора, от общей концентрации электролита и от присутствия поверхностно-активных веществ в растворе.

Наиболее характерными являются результаты измерения перенапряжения в растворах с постоянной общей концентрацией электролита, в которых путем изменения соотношения отдельных составных частей меняется значение pH, например, в буферных растворах или в подкисленных растворах солей [25]. На рис. 74 представлен ряд кривых зависимости перенапряжения при выделении водорода на ртутном электроде от логарифма

плотности тока в растворах с общей концентрацией электролита, равной 0,3 *экв/л*; pH этих растворов менялось от 1 (0,1 н. соляная кислота + + 0,2 н. KCl) до 7 (фосфатный буферный раствор). Если сравнивать величину перенапряжения в этих растворах при одной и той же плотности

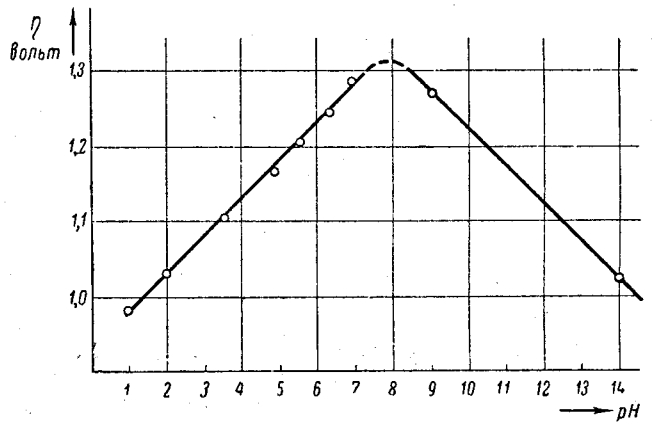


Рис. 75. Зависимость перенапряжения водорода на ртутном электроде от pH раствора при плотности тока $1 \cdot 10^{-4}$ *а/см²*

тока, например, при $i = 10^{-4}$ *а/см²* (рис. 75, слева), то можно видеть, что величина перенапряжения возрастает примерно на 55—58 *мв* при увеличении pH на единицу.

Представляют интерес также измерения перенапряжения в растворах с постоянным значением pH, в которых путем прибавления нейтральных индиферентных солей увеличивается общая концентрация электролита. На рис. 76 изображены результаты измерений на ртутном электроде в растворах 0,001 н. соляной кислоты, содержащих разные концентрации хлористого калия, причем сравниваются величины перенапряжения при постоянном значении плотности тока [26]. Из этих данных вытекает, что при увеличении общей концентрации одно-одновалентного электролита в десять раз при постоянном значении pH перенапряжение увеличивается примерно на 55—56 *мв*. Особенно сильное влияние на величину водородного перенапряжения оказывают нейтральные соли с поливалентными катионами. Так, например, прибавление $1 \cdot 10^{-4}$ *экв/л* хлористого лантана в 0,001 н. раствор HCl вызывает увеличение перенапряжения на 0,120 *в*, т. е. такой же эффект как прибавление 0,1 *экв/л* хлористого калия[24].

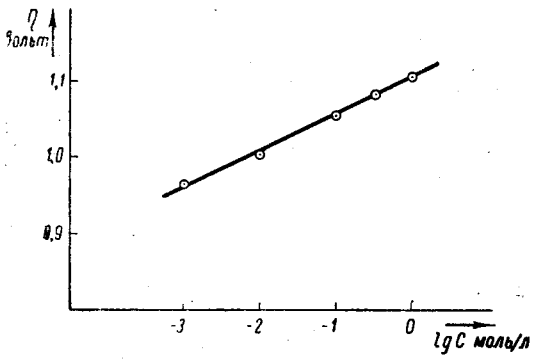


Рис. 76. Зависимость перенапряжения водорода в растворах 0,001 н. HCl + *x*KCl от общей концентрации электролита $c = 0{,}001 + x$ при плотности тока $i = 10^{-4}$ *а/см²*

Аналогичные закономерности наблюдаются и на других металлах, например, на Ni, хотя часто они выражены менее четко, чем на ртутном электроде.

Для щелочных растворов имеется пока еще относительно небольшой экспериментальный материал. Непосредственное количественное изучение процесса выделения водорода на ртутном электроде при pH большем 8 становится затруднительным, так как потенциал выделения водорода сдвигается уже настолько в отрицательную сторону, что наряду с выделением водорода начинается процесс разряда ионов щелочных металлов с образованием амальгамы. По этой причине скорость реакции выделения водорода на ртутном электроде в щелочном растворе при данном перенапряжении может быть определена только по объему выделяющегося водорода или косвенным путем из данных по кинетике разложения амальгам щелочных металлов [27,8] (см. главу VIII). На других металлах, на которых перенапряжение водорода меньше (например, на никеле или платине), возможны прямые измерения [13].

Полученные для никелевого и ртутного электродов результаты показывают, что в щелочных растворах, в отличие от кислых, перенапряжение водорода не увеличивается, а, наоборот, уменьшается приблизительно на 58 *мв* при увеличении pH на единицу, т. е. при десятикратном увеличении концентрации щелочи. Закономерность эта, однако, не соблюдается в случае платинового электрода, на котором перенапряжение в щелочных растворах мало зависит от концентрации. В нормальном растворе щелочи перенапряжение на никелевом электроде принимает почти такое же значение, как и в нормальной кислоте; на ртути оно в щелочном растворе несколько выше. Кривые зависимости перенапряжения от pH для ртутного электрода в кислом и щелочном растворах с постоянной общей концентрацией электролита приведены на рис. 75.

Изложенные простые количественные закономерности соблюдаются в не очень концентрированных растворах электролита. В растворах с концентрацией электролита, превышающей 0,5—1 *экв/л*, наблюдаются отклонения, возрастающие по мере увеличения концентрации.

Вопрос о величине перенапряжения водорода в концентрированных растворах имеет большое практическое значение, ибо в технике часто приходится иметь дело с концентрированными растворами, например, в процессах электрометаллургии (электрорафинирование меди и других металлов), промышленного электролиза, коррозии металлов и др. Детальное изучение перенапряжения в концентрированных растворах кислот, проведенное З. А. Иофа, показало, что наблюдающаяся в разбавленных растворах независимость перенапряжения от концентрации кислоты нарушается и что перенапряжение по мере роста концентрации кислоты закономерно падает. На рис. 77 приведены кривые зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока в растворах соляной кислоты. Верхняя кривая изображает значения перенапряжения в 0,1 н. растворе. Как уже сказано выше, кривые перенапряжения в более разбавленных растворах практически совпадают с кривой для 0,1 н. раствора. Кривые перенапряжения для более концентрированных растворов располагаются ниже; эти кривые уже не параллельны друг другу. Снижение перенапряжения при малых плотностях тока и не слишком высоких концентрациях заметно больше, чем при больших; в очень концентрированных растворах оно достигает нескольких десятых вольта. Таким образом, эффект снижения перенапряжения весьма значителен—он соответствует увеличению плотности тока, т. е. скорости реакции при одном и том же значении перенапряжения (прямая $A—A'$) в несколько тысяч раз[7].

При изучении и сопоставлении кинетических закономерностей в растворах с различными значениями pH целесообразно сравнивать величины потенциала поляризованного электрода, а не величины перенапряжения. Дело в том, что если pH раствора меняется, то изменение перенапряжения обусловлено не только сдвигом потенциала поляризованного электрода, но и сдвигом потенциала равновесного электрода. Изменение перенапряжения при переходе к раствору с другим значением pH поэтому уже не может служить характеристикой изменения потенциала поляризованного электрода.

Выше было отмечено, что в разбавленных растворах чистых сильных кислот перенапряжение не зависит от концентрации кислоты. Это озна-

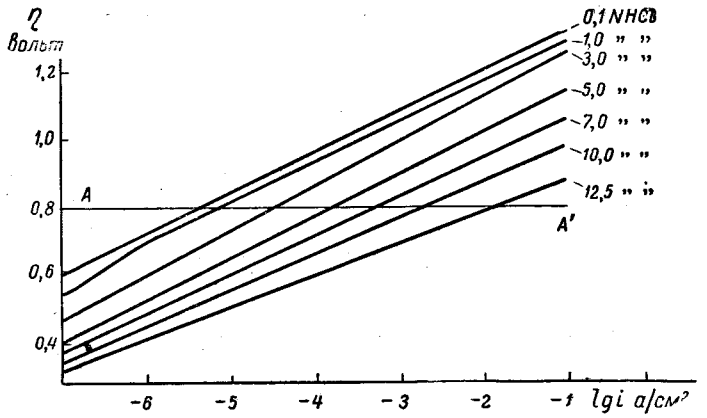


Рис. 77. Зависимость перенапряжения водорода на ртутном электроде от плотности тока в концентрированных растворах соляной кислоты

чает, что потенциал поляризованного катода при определенной постоянной плотности тока сдвигается в зависимости от pH приблизительно так же, как и потенциал равновесного электрода, т. е. на 58 *мв* в положительную сторону при десятикратном увеличении концентрации водородных ионов. Уравнение для зависимости потенциала от концентрации водородных ионов и от плотности тока получается подстановкой соответствующих выражений для перенапряжения (см. уравнение (136б))

$$\eta = a + \frac{2RT}{F} \ln i \qquad (147)$$

и для потенциала равновесного водородного электрода

$$\varphi_p = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln [H^+] \qquad (134а)$$

в уравнение $\eta = \varphi_p - \varphi$ (уравнение 135 а):

$$\varphi = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln [H^+] - \frac{2RT}{F} \ln i. \qquad (148)$$

В растворах, содержащих помимо кислоты нейтральную соль с постоянной общей концентрацией электролита, перенапряжение при $i = \text{const}$ уменьшается на 55—58 *мв* при уменьшении pH на единицу, т. е. подчиняется зависимости

$$\eta = a' - \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{2RT}{F} \ln i, \qquad (149)$$

где a'—постоянная, не зависящая от pH. Равновесный потенциал сдви-

гается при этом на такую же величину в положительную сторону. Это означает, что при десятикратном увеличении концентрации водородных ионов потенциал электрода при $i = \text{const}$ становится на $2 \times 0{,}058 = 0{,}116$ *в* более положительным:

$$\varphi = \text{const} + \frac{2RT}{F} \ln [H^+] - \frac{2RT}{F} \ln i. \qquad (150)$$

В последнем уравнении коэффициенты перед логарифмом концентрации водородных ионов и перед логарифмом плотности тока равны по величине и отличаются знаком. Это обстоятельство позволяет сделать важный вывод о порядке реакции катодного выделения водорода; действительно, уравнение (150) может быть переписано в виде

$$i = k [H^+] e^{-\frac{\varphi F}{2RT}}, \qquad (151)$$

откуда вытекает, что при постоянном потенциале электрода скорость реакции (плотность тока) прямо пропорциональна концентрации водородных ионов в растворе, т. е., что реакция разряда водородных ионов является реакцией первого порядка.

Нетрудно видеть, что закономерность (148) соответствует порядку реакции, равному половине; дальше будет, однако, показано, что такой дробный порядок реакции является лишь кажущимся и что и в этом случае реакция также является реакцией первого порядка.

В щелочных растворах с постоянной концентрацией электролита перенапряжение на ртутном электроде уменьшается приблизительно на 58 *мв* при увеличении pH на единицу; равновесный потенциал при этом сдвигается на такую же величину в отрицательную сторону. Отсюда вытекает, что в щелочных растворах при постоянной плотности тока потенциал электрода остается постоянным и от pH не зависит

$$\varphi = \text{const} - \frac{2RT}{F} \ln i. \qquad (152)$$

В этом случае концентрация водородных ионов не влияет на скорость выделения водорода, и реакция имеет нулевой порядок по отношению к водородным ионам.

Уравнение (150), выражающее зависимость катодного потенциала от концентрации ионов водорода при постоянной общей концентрации электролита, позволяет нам вывести уравнение концентрационной поляризации при выделении водорода из растворов кислот, содержащих избыток индиферентной соли. Концентрационная поляризация вызвана уменьшением концентрации ионов водорода вблизи поверхности электрода при прохождении тока. Согласно уравнению (56) концентрация у поверхности * $[H^+]^s$ связана с объемной концентрацией ионов водорода $[H^+]^0$, плотностью тока i и предельной плотностью тока i_d соотношением

$$[H^+]^s = [H^+]^0 \left(1 - \frac{i}{i_d}\right). \qquad (153)$$

Подставляя (153) в уравнение (150), в которое при концентрационной поляризации, естественно, входит значение концентрации ионов H^+ у поверхности, а не в объеме, получаем

---

* Концентрацию ионов у поверхности $[H^+]^s$, измененную благодаря прохождению тока, как уже было указано в § 1 главы I, не следует смешивать с концентрацией ионов водорода, адсорбированных в двойном слое, которую мы будем обозначать $[H^+]_s$.

$$\varphi = \text{const} + \frac{2RT}{F} \ln \frac{[H^+]^0}{i_d} + \frac{2RT}{F} \ln \frac{i_d - i}{i}. \qquad (154)$$

Поскольку предельная плотность тока i_d пропорциональна объемной концентрации H^+, отношение $\frac{[H^+]^0}{i_d}$ является величиной постоянной, и уравнение (154) принимает вид

$$\varphi = \text{const} + \frac{2RT}{F} \ln \frac{i_d - i}{i}. \qquad (155)$$

Уравнение (155) формально напоминает уравнение концентрационной поляризации при выделении металла с образованием амальгамы (урав-

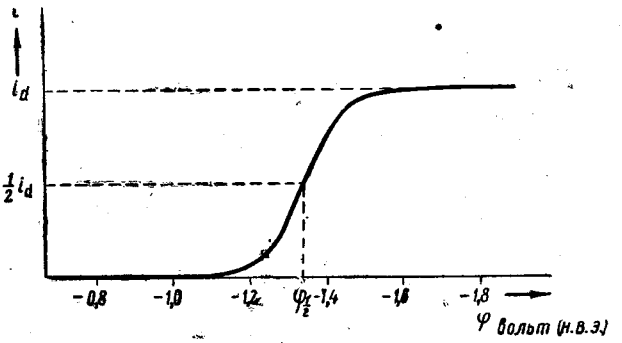


Рис. 78. Зависимость плотности тока от потенциала при концентрационной поляризации для случая разряда иона водорода

нение (61$а$)) при $n = \frac{1}{2}$. Зависимость плотности тока i от потенциала φ выражается волнообразной кривой, изображенной на рис. 78, вследствие чего уравнение (155) называется уравнением водородной волны. Как это следует из уравнения (154), потенциал полуволны при выделении водорода на ртутном электроде из растворов кислот в присутствии избытка индиферентного электролита не зависит от концентрации ионов водорода в растворе. Однако, так как в это уравнение входит величина $\frac{[H^+]^0}{i_d}$, потенциал этот несколько зависит от условий подачи вещества к электроду. При обычных условиях работы капельного электрода он равен $-1{,}34$ *в*.

Несмотря на внешнее сходство между уравнением водородной волны и уравнением концентрационной поляризации при образовании амальгамы, между ними имеется существенное различие. Для реакции образования амальгамы, являющейся обратимым электрохимическим процессом, сопровождающимся лишь концентрационной поляризацией, величина n—целое число, выражающее валентность металла; в случае необратимого процесса выделения водорода величина эта заменяется некоторой дробью, характеризующей зависимость скорости электродного процесса от потенциала *.

* Необходимо также отметить, что в случае необратимой электрохимической реакции уравнение (155) не может быть, строго говоря, применено к капельному электроду. Действительно, уравнение (153), из которого выводится уравнение (155), правильно только, если величина $[H^+]^s$ остается постоянной во времени. При постоянной $[H^+]^s$, согласно уравнению (151), плотность тока разряда i также должна оставаться постоян-

Имеется ряд веществ, добавление которых в раствор существенно меняет величину перенапряжения водорода, хотя сами эти вещества не принимают непосредственного участия в электродной реакции.

Наиболее прост и очевиден случай, когда введение добавки изменяет состав или свойства поверхности металлического электрода. Если взять, например, свинцовый электрод и прибавить в электролит некоторое количество хлорной платины, то платина осаждается на свинце; после этого выделение водорода будет происходить преимущественно на кристаллитах высаженной платины и, следовательно, перенапряжение на таком электроде значительно снизится.

Добавки органических кислот и спиртов могут привести к очень заметному повышению перенапряжения, достигающему 0,1—0,2 *в*, что отвечает уменьшению скорости выделения водорода (при постоянном пе-

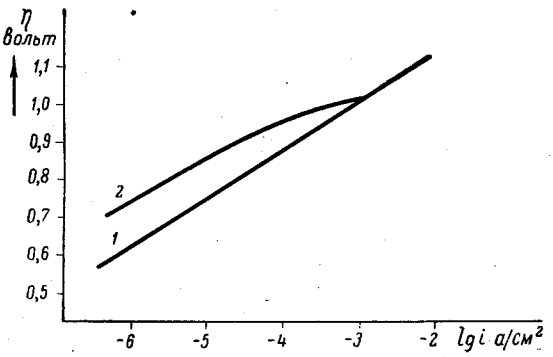


Рис. 79. Действие органических поверхностно-активных молекул на водородное перенапряжение на ртутном электроде: *1*—зависимость перенапряжения от плотности тока в 2 н. HCl, *2*—зависимость перенапряжения от плотности тока в том же растворе в присутствии капроновой кислоты

ренапряжении) в десятки и сотни раз [61]. С увеличением длины цепи органических веществ действие их при заданной концентрации усиливается. Повышение перенапряжения наблюдается, однако, лишь в некоторой не очень широкой области потенциалов, не очень удаленных от потенциала нулевого заряда электрода в данном растворе.

На рис. 79 приведена кривая перенапряжения водорода на ртутном электроде в чистом растворе 2 н. соляной кислоты и в таком же растворе, содержащем капроновую кислоту [29]. Как видно из этого рисунка, действие капроновой кислоты на реакцию выделения водорода сказывается только при низких плотностях тока, когда величина перенапряжения меньше 1,020 *в*. Как только достигается это значение перенапряжения, действие прекращается; плотность тока при почти неизмен-

ной. Между тем, как это было показано в главе II, плотность тока диффузии к поверхности капли убывает пропорционально $t^{-1/2}$, где t—время, протекшее с момента начала ее роста. Таким образом, условие постоянства концентрации H^+ у поверхности капли не может быть выполнено в случае необратимого электродного процесса, если рост капли происходит при постоянном потенциале, в то время как оно автоматически выполняется, если поляризация имеет чисто концентрационный характер. Можно, однако, показать, что ошибка, которая получается при применении уравнения (155) к процессу выделения водорода на капельном электроде, не очень велика, если под i и i_d понимать усредненные значения плотностей тока и предельного тока [28].

ном перенапряжении повышается до значения, характерного для чистого раствора соляной кислоты. При больших значениях плотности тока кривые перенапряжения для чистого раствора соляной кислоты и для раствора, содержащего капроновую кислоту, полностью совпадают.

Естественно связать прекращение действия капроновой кислоты на реакцию выделения водорода при потенциалах более отрицательных, чем —1,00 *в**, с десорбцией молекул кислоты с поверхности электрода. На это указывают данные электрокапиллярных измерений в этих растворах и измерений емкости двойного слоя, из которых следует, что капроновая кислота адсорбируется на поверхности ртутного электрода в об-

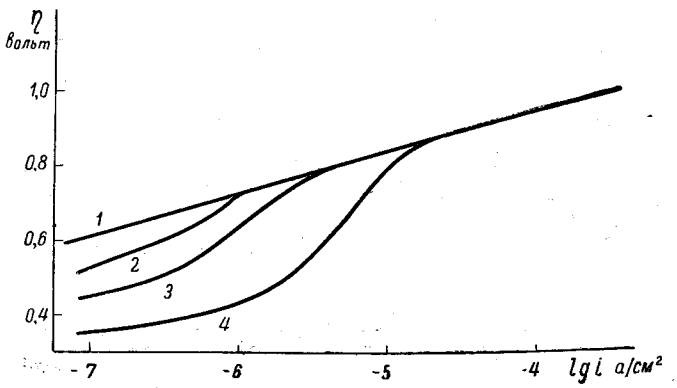


Рис. 80. Действие поверхностно-активных анионов на водородное перенапряжение на ртутном электроде. Зависимость перенапряжения от плотности тока в подкисленных 1 н. растворах солей: *1*—Na_2SO_4; *2* —KCl; *3*—KBr; *4*—KJ

ласти потенциалов от +0,055 *в* до —1,00 *в* (относительно нормального водородного электрода), т. е. что при потенциале —1,00 *в* как раз происходит полная десорбция капроновой кислоты. Отсюда следует, что действие органических спиртов и кислот, а также и других органических веществ связано с адсорбцией молекул этих веществ на поверхности электрода.

Еще большее, чем при адсорбции нейтральных молекул, изменение величины водородного перенапряжения наблюдается при адсорбции поверхностно-активных ионов.

Адсорбция анионов на ртути приводит к снижению величины водородного перенапряжения, как можно судить по рис. 80, на котором приведены кривые перенапряжения на ртути для подкисленных растворов солей Na_2SO_4, KCl, KBr и KJ[30]. Кривая перенапряжения для неактивного электролита (1 н. Na_2SO_4) в интервале плотностей тока от 5.10^{-8} до 10^{-2} *а/см²* представляет собою прямую линию. Кривые для растворов, содержащих поверхностно-активные галоидные ионы, при не очень больших плотностях тока показывают заметное снижение перенапряжения. При больших плотностях тока эффект снижения перенапряжения исчезает. Как и в случае органических спиртов и кислот, прекращение влияния анионов на процесс выделения водорода связано с десорбцией анионов

* Так как концентрация водородных ионов равнялась 2 *экв/л*, то перенапряжению в 1,02 *в* соответствует потенциал поляризованного электрода, равный примерно—1,00 *в*.

с поверхности электрода при достаточно высоком отрицательном заряде поверхности. В согласии с результатами электрокапиллярных измерений потенциал, при котором анион перестает влиять на перенапряжение водорода, лежит тем отрицательнее, чем выше адсорбируемость аниона.

Заметное повышение водородного перенапряжения вызывается адсорбирующимися на поверхности металлических электродов положительно заряженными органическими ионами, как, например, катионами тетраалкиламмониевых оснований. В отличие от поверхностно-активных анионов, эти вещества адсорбируются на отрицательно заряженной поверхности электрода и десорбируются при потенциалах более положительных,

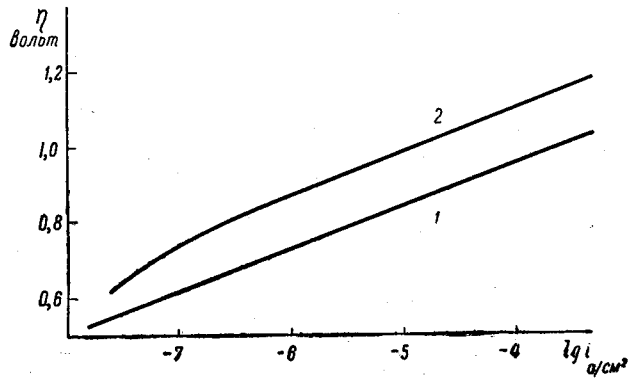


Рис. 81. Действие поверхностно-активных катионов на водородное перенапряжение на ртутном электроде: *1*—перенапряжение в 1 н. H_2SO_4; 2—в 1 н. H_2SO_4 + 0,0025 н. $[N(C_4H_9)_4]_2SO_4$

чем потенциал нулевого заряда. Действие этих веществ поэтому должно особенно сказываться в области достаточно высоких плотностей тока и сравнительно больших перенапряжений (см. рис. 81). Некоторые другие органические вещества основного характера, как, например, хинин, дифениламин и др., вызывают понижение водородного перенапряжения[62]. Ниже мы еще остановимся на рассмотрении механизма последнего эффекта.

§ 6. ПРИЧИНЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ

Накопление большого опытного материала по кинетике катодного выделения водорода привело к ряду попыток его обобщений и теоретического истолкования. За 50 с лишним лет, протекших с того момента, когда началось изучение водородного перенапряжения, появились многочисленные теории, стремящиеся объяснить это явление. Многие из этих теорий в настоящее время представляют лишь исторический интерес, и мы на них в дальнейшем подробно останавливаться не будем. Другие, напротив, получили более широкое развитие и подкрепляются опытными данными.

Теория водородного перенапряжения должна дать физическое объяснение закономерностей, найденных опытным путем, и должна связать эти закономерности с другими известными физическими и химическими явлениями. Правильно построенная теория дает возможность предсказать еще не исследованные закономерности и позволяет сознательно направлять электрохимические процессы, сопровождающиеся выделением водорода.

Электродная реакция при разряде водородных ионов протекает в две последовательные стадии, которые могут быть представлены следующим образом *:

$$2H^+ + 2e \xrightarrow{I} 2H \xrightarrow{II} H_2. \qquad (A)$$

Вследствие наличия отталкивательных сил между одноименно заряженными частицами, на одном и том же участке поверхности электрода одновременно не могут разряжаться два иона водорода; поэтому при выделении водорода первично образуются атомы, а не молекулы водорода. Получающиеся в процессе разряда атомы в дальнейшем путем вторичной химической реакции превращаются в молекулярный водород. Только первая из этих двух стадий является собственно электрохимической, т. е. связана с изменением заряда реагирующих частиц. Вторая стадия представляет собой обычную химическую реакцию, протекающую на поверхности электрода.

Наиболее распространенные теории водородного перенапряжения можно объединить в две группы в зависимости от того, с какой из этих двух стадий они связывают причину возникновения перенапряжения.

Рассмотрим равновесные состояния между ионами и атомами и между атомами и молекулами водорода

$$2H^+ + 2e \rightleftarrows 2H, \qquad (A')$$

$$2H \rightleftarrows H_2. \qquad (A'')$$

Эти равновесия носят динамический характер и связаны с протеканием процессов обмена. Обозначим величины скоростей обмена для первой и для второй стадии (в электрических единицах) через i_1^0 и i_2^0. Величины эти играют для каждой стадии в отдельности ту роль, которую величина тока обмена i^0, определенная в предыдущей главе, играет для процесса в целом.

При прохождении тока через электрод равновесие нарушается; на катоде, например, реакции (A′) и (A″) протекают слева направо. Введем величины $\vec{i}_1$ и $\overleftarrow{i}_1$, определяющие скорость катодной и анодной реакций для первой стадии (токи разряда и ионизации) и аналогичные величины $\vec{i}_2$ и $\overleftarrow{i}_2$ для второй стадии (токи рекомбинации и диссоциации). По определению при равновесии

$$\vec{i}_1 = \overleftarrow{i}_1 = i_1^0 \text{ и } \vec{i}_2 = \overleftarrow{i}_2 = i_2^0.$$

В стационарном состоянии количество атомов H на поверхности электрода сохраняет постоянное значение; при этом условии плотность внешнего тока равна разности плотностей токов катодной и анодной реакции как для первой, так и для второй стадии:

$$i = \vec{i}_1 - \overleftarrow{i}_1 = \vec{i}_2 - \overleftarrow{i}_2, \qquad (156)$$

считая положительным катодное направление тока во внешней цепи (см. примечание на стр. 137).

Кинетические закономерности реакции определяются соотношением между величинами i, i_1^0 и i_2^0. Пусть, например, ток обмена второй стадии намного превышает ток обмена первой и пусть плотность внешнего тока обладает промежуточным значением ($i_1^0 < i < i_2^0$). Так как плотность внеш-

---

* Ниже будет приведено другое возможное разложение на две стадии реакции образования H_2.

него тока мала по сравнению с i_2^0, то равновесие второй стадии заметно не нарушится; токи $\vec{i}_2$ и $\overleftarrow{i}_2$ попрежнему почти компенсируются. В противоположность этому для первой стадии $\vec{i}_1$ становится значительно большим i_1^0, а $\vec{i}_1$ уменьшается, что приводит к резкому нарушению равновесия. При достаточном различии между скоростями обмена первой и второй стадии в широком вышеуказанном интервале плотностей тока величиной $\overleftarrow{i}_1$ можно будет пренебречь по сравнению с $\vec{i}_1$, т. е. скорость всего процесса определится $\vec{i}_1$, и первая стадия сделается необратимой, в то время как вторую стадию можно попрежнему рассматривать как равновесную. Наоборот, если i_2^0 намного меньше i_1^0, а i имеет промежуточное значение, то скорость общей реакции определяется величиной $\vec{i}_2$, и вторая стадия сделается необратимой, в то время как для первой сохранятся условия, близкие к равновесным. В общем случае можно сказать, что скорость всей реакции определяется кинетическими закономерностями той из ее промежуточных стадий, которая обладает самым малым током обмена и которую мы в дальнейшем условно назовем самой медленной стадией реакции *. При достаточном различии токов обмена остальные стадии (быстрые стадии) можно попрежнему рассматривать как равновесные.

Возникновение перенапряжения при катодном выделении водорода является признаком нарушения равновесия и может быть связано с замедленностью одной из стадий процесса. В исторической последовательности первыми были развиты теории, сводящие причины перенапряжения к замедленности второй—химической стадии. Эти представления в той или иной форме сохранились до настоящего времени и удовлетворительно объясняют часть опытных данных.

Предположение о том, что причиной поляризации электрода является кинетическая задержка первой—электрохимической стадии, долгое время относительно мало использовалось. В последние годы, благодаря работам советских электрохимиков, эти представления были в значительной степени переработаны и усовершенствованы и получили прочное экспериментальное обоснование.

Эти группы теорий мы рассмотрим в их исторической последовательности, т. е. сначала теории, связанные с представлением о замедленности процесса удаления адсорбированного атомарного водорода, а затем теории, связанные с представлением о замедленности процесса разряда.

§ 7. РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ ТЕОРИИ ВОДОРОДНОГО ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ

Теории, в которых возникновение перенапряжения связывается с накоплением избыточного по сравнению с равновесным количества адсорбированного атомарного водорода на поверхности электрода, происходящего вследствие медленности его удаления, мы будем называть десорбционными. Если в этих теориях к тому же предполагается, как это изложено выше, что процесс удаления происходит благодаря соединению атомов водорода в молекулы, то такие теории мы будем называть рекомбинационными (иногда говорят также о «каталитическом механизме» удаления).

---

* В самом деле, при протекании реакции в одну сторону скорости всех отдельных последовательных стадий, устанавливающиеся в стационарных условиях, одинаковы.

При катодном выделении водорода на поверхности электрода устанавливается некоторая стационарная концентрация адсорбированных атомов, зависящая от соотношения скоростей их образования и удаления с поверхности. Согласно основному допущению десорбционных теорий, разряд ионов водорода и ионизация адсорбированных атомов происходят свободно и с достаточной скоростью; при любых значениях плотности внешнего поляризующего тока можно с достаточным приближением считать, что равновесие между ионами и адсорбированными атомами не нарушается. Стадия разряда поэтому не должна сказываться на общей кинетике реакции.

Дальнейшее превращение атомов водорода в молекулы протекает уже не свободно, а с некоторой ограниченной скоростью, зависящей от поверхностной концентрации адсорбированного водорода. При прохождении тока поверхностная концентрация водорода принимает такое значение, при котором скорость удаления атомов становится равной скорости их образования, т. е. соответствует плотности поляризующего тока. Чем больше плотность катодного тока, тем больше стационарная поверхностная концентрация атомов водорода.

Накопление адсорбированного водорода в количествах, превышающих равновесную концентрацию, сдвигает потенциал электрода в отрицательную сторону. Такая картина несколько напоминает явление концентрационной поляризации, где прохождение тока также изменяет стационарную концентрацию потенциал-определяющего вещества вблизи поверхности электрода и вследствие этого сдвигает электродный потенциал. Имеется, однако, принципиальное различие между этими двумя явлениями. В рассматриваемом здесь случае речь идет о поверхностной концентрации атомов водорода, находящихся непосредственно на электроде, причем эта концентрация меняется не вследствие замедленного отвода реагирующего вещества с поверхности электрода путем диффузии или миграции, а вследствие замедленности одной из стадий самой электрохимической реакции. Поэтому применение термина «концентрационная поляризация» в данном случае нецелесообразно.

Наличие избытка адсорбированного водорода на поверхности некоторых электродов при их катодной поляризации может быть доказано прямым опытным путем. Для этой цели может быть, например, использовано известное свойство отдельных металлов (например, железа, палладия и др.) не только адсорбировать, но и растворять атомарный водород в объеме металла.

При катодной поляризации железа в кислом растворе концентрация растворенного водорода, проникающего в глубь металла, достигает значений во много раз превышающих концентрацию, соответствующую растворимости газообразного водорода при атмосферном давлении. Это следует, в частности, из того, что при наличии в металле включений, катализирующих рекомбинацию атомов водорода в молекулы, давление выделяющегося из металла водорода может достигнуть сотен атмосфер, вызывая механическое, разрушение металла. Явление это указывает на то, что вследствие увеличения концентрации адсорбированного водорода на поверхности металла атомы его начинают диффундировать в решетку металла или по межкристаллитным плоскостям*.

---

* Для появления растворенного атомарного водорода в железе нет необходимости поляризовать железо внешним источником тока. Для этого достаточен тот отрицательный потенциал, который самопроизвольно устанавливается при действии кислот на железо (см. главу VIII). Растворенный водород является причиной хорошо известной из техники «водородной хрупкости» металла. Проникновение водорода наблюдается

Если катодно поляризовать с одной стороны палладиевую фольгу, погруженную в раствор электролита, то потенциал ее на другой, как говорят, диффузионной стороне, начинает сдвигаться в отрицательную сторону (см. прибор на рис. 82)[15,58]. Такая «передача перенапряжения» через металл также указывает на избыточную по отношению к равновесию с газообразным водородом концентрацию водорода, диффундирующего от поляризационной стороны к диффузионной. В случае палладия количественно этот эффект не очень велик и связан, повидимому, в основном не с замедленной рекомбинацией адсорбированного атомарного водорода, а с замедленным удалением молекулярного водорода из раствора [15]. При такой «передаче перенапряжения» через железо, однако, в определенных условиях наблюдаются значительные сдвиги потенциала, которые нельзя было бы объяснить, не предполагая изменений состояния адсорбированного слоя водорода на поляризационной стороне электрода[31].

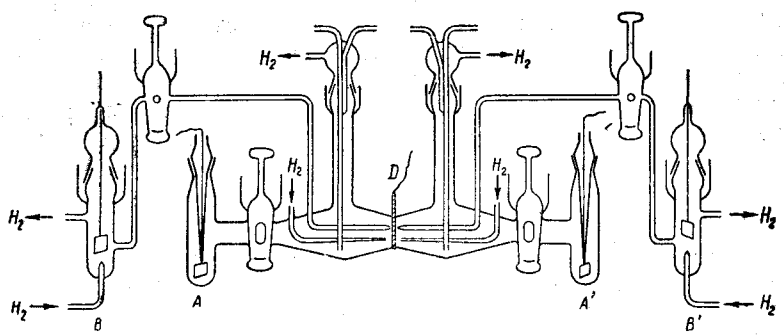


Рис. 82. Прибор для изучения поляризации палладиевого электрода и проникновения водорода в палладий: *D*—палладиевый электрод (катод), *A*—анод, *B*—вспомогательный водородный электрод для измерения потенциала электрода *D*. Анодом и вспомогательным электродом могут служить также *A'* и *B'*

Повышение концентрации адсорбированного водорода на поверхности электродов может быть также обнаружено косвенным путем при помощи измерения скорости изменения потенциала электрода после выключения поляризующего тока (кривая спада перенапряжения). Если перенапряжение обусловлено накоплением адсорбированного атомарного водорода, то после выключения тока стационарная поверхностная концентрация водорода должна уменьшаться, и избыточные атомы удаляться с поверхности. Этот процесс протекает не мгновенно, и потенциал сдвигается сравнительно медленно. С другой стороны, если перенапряжение вызвано иной причиной, а концентрация адсорбированного водорода имеет равновесное значение, то после выключения тока может произойти только изменение числа зарядов в двойном электрическом слое на поверхности электрода. Этот процесс совершается гораздо быстрее, так как число зарядов в двойном слое мало по сравнению с возможным числом адсорбированных атомов. Таким образом, по скорости спада перенапряжения после выключения поляризующего тока можно сделать выводы о наличии избыточного адсорбированного водорода на поверхности электрода. Такого рода измерения показали наличие избыточного адсорбированного водорода, напри-

в гораздо большей степени в случае обычного технического железа, чем в случае совершенно чистого металла. Среди исследований, посвященных вопросу о проникновении водорода в железо, нужно особенно отметить работы Д. Алексеева и его сотрудников [59].

мер, на никелевом электроде; по данным П. Д. Луковцева и С. Д. Левиной [32], количество адсорбированного атомарного водорода на этом электроде при значении перенапряжения 0,3 *в* в растворе 0,5 н. NaOH составляет примерно 10^{15} атомов на 1 $см^2$ поверхности. Как было показано Н. А. Федотовым [33], на ртутном электроде этим методом не удается обнаружить адсорбированного водорода, что находится в согласии с данными других электрохимических измерений (см. введение, § 8) *.

Стационарная поверхностная концентрация атомарного водорода зависит от скорости удаления образовавшихся при разряде атомов водорода с поверхности электрода, которые могут быть удалены с поверхности разными путями, например, путем рекомбинации с образованием молекулярного водорода, взаимодействием с ионами водорода, непосредственной десорбцией с поверхности и т. д. В этом параграфе мы остановимся на первом из перечисленных механизмов удаления адсорбированного водорода.

Прежде чем рассмотреть закономерности, связывающие величину перенапряжения электрода с кинетикой химического процесса рекомбинации атомов водорода, необходимо напомнить некоторые термодинамические и кинетические свойства атомарного водорода. Нормальный электродный потенциал φ^0_H атомарного водородного электрода, т. е. электрода, находящегося в равновесии с газом из водородных атомов при атмосферном давлении, как было указано в § 8 введения, равен—2,096 *в*.

---

* Измерение спада перенапряжения можно рассматривать, как определение емкости электрода C при потенциалах, при которых уже возможно выделение водорода. Действительно, после размыкания цепи ток i во внешней цепи делается равным нулю. Разряд ионов водорода на электроде, однако, продолжается, и положительные заряды разряжающихся ионов смещают потенциал катода в анодную сторону. Очевидно, что при указанных условиях опыта сумма тока заряжения, соответствующего изменению потенциала с определенной скоростью, и тока разряда ионов водорода должна равняться нулю, и следовательно:

$$C\frac{\partial \eta_t}{\partial t} + i_t = 0, \qquad \text{(а)}$$

где η_t и i_t соответственно перенапряжение и ток разряда по прошествии времени t после размыкания тока. Принимая, что величину C можно считать постоянной, и полагая в уравнении (а) согласно (136),

$$i_t = ke^{-\eta_t/b}, \qquad \text{(б)}$$

находим после интегрирования

$$\eta_t = -b\ln\left(\frac{kt}{Cb} + \text{const}\right). \qquad \text{(в)}$$

Так как при $t=0$ $\eta_0 = b\ln\frac{i_0}{k}$, где η_0 и i_0—значения перенапряжения и плотности тока до размыкания, то постоянная интегрирования в уравнении (в) равна

$$\text{const} = \frac{k}{i_0} \qquad \text{(г)}$$

и, следовательно,

$$\eta_0 - \eta_t = b\ln\left(\frac{ti_0}{Cb} + 1\right). \qquad \text{(д)}$$

Уравнение (д) позволяет определить величину C из зависимости η_t от времени. В случае ртутного электрода при этом получаются значения C около 18 $\mu F/см^2$, т. е. соответствующие обычной двойнослойной емкости при отрицательном заряде поверхности электрода [33]. Тот же способ расчета, примененный к электродам с низким перенапряжением, приводит, однако, к повышенным значениям C, указывающим на присутствие адсорбированного водорода.

Таким образом, потенциал атомарного водородного электрода при давлении атомарного водорода, равном p_H, выражается уравнением

$$\varphi_H = -2{,}096 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{p_H}. \quad (157)$$

Выражение для потенциала водородного электрода можно преобразовать таким образом, чтобы в нем фигурировала концентрация адсорбированного водорода, а не давление газообразного молекулярного или атомарного водорода (формулы 134 или 157). При малой величине адсорбции активность адсорбированного водорода можно считать пропорциональной его поверхностной концентрации, и это выражение принимает вид

$$\varphi_{H_{адс}} = \varphi^0_{H_{адс}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{[H]_s}. \quad (158)$$

Несмотря на большую термодинамическую неустойчивость атомарного водорода, процесс рекомбинации атомов в молекулы протекает не мгновенно (т. е. не при каждом столкновении двух атомов), а с некоторой измеримой, небольшой скоростью. Это связано с тем, что большое количество энергии, выделяющееся при взаимодействии двух атомов, концентрируется в образовавшейся молекуле, которая поэтому является мало устойчивой и опять распадается на свободные атомы.

На поверхности металлов эта трудность частично отпадает, так как избыточная энергия реакции атомов отводится к поверхности металла и рассеивается. Тем не менее опыты со свободными атомами водорода показали, что реакция рекомбинации атомов и на поверхности металлов протекает с конечной скоростью и что различные металлы обладают различной каталитической активностью по отношению к этой реакции. Опытным путем можно определить скорость рекомбинации атомов на поверхности разных металлов, если пропустить струю атомарного водорода (полученную, например, в электрическом разряде) мимо металлической проволочки: чем больше скорость рекомбинации атомов на поверхности металла, тем больше нагревается проволочка [34]. Такие опыты показали, что на поверхности платины и никеля рекомбинация протекает сравнительно быстро, т. е. эти металлы являются хорошими катализаторами для реакции рекомбинации; на проволочке из свинца или олова эта реакция протекает значительно медленнее.

В рекомбинационных теориях водородного перенапряжения величина перенапряжения связывается с кинетикой процесса рекомбинации атомов на поверхности электрода. Не представляет труда вывести основные закономерности реакции выделения водорода при определенных допущениях о свойствах атомарного водорода, адсорбированного на поверхности электрода. Обозначим поверхностную концентрацию атомов водорода при равновесном потенциале, когда ток через электрод не проходит и когда он находится в равновесии с молекулярным водородом при атмосферном давлении, через $[H]^0_s$. В случае прохождения тока и протекания катодной реакции стационарная поверхностная концентрация атомов $[H]^i_s$ будет больше равновесной $[H]^0_s$; при анодной реакции она будет меньше ее.

Согласно основному положению рекомбинационных теорий величина перенапряжения на определенном электроде зависит только от изменения поверхностной концентрации атомарного водорода при прохождении тока. Равновесие между раствором и адсорбированными атомами заметно не нарушается, так что сдвиг потенциала электрода можно вычислить при помощи термодинамических формул.

Если сделать предположение, что заполнение поверхности электрода мало, так что активность адсорбированного газа пропорциональна его концентрации, то потенциал электрода может быть выражен уравнением (158). Перенапряжение в этом случае равно

$$\eta_{\text{К}} = -\Delta\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{H}]_s^i}{[\text{H}]_s^0}. \qquad (159)$$

Для того чтобы получить выражение, которое связывало бы величину перенапряжения с плотностью тока и которое могло бы быть проверено опытным путем, необходимо установить зависимость между поверхностной концентрацией атомарного водорода и скоростью реакции рекомбинации атомов в молекулы. Приписывая адсорбированным атомам свойства двухмерных идеальных растворов, естественно предположить, что реакция рекомбинации протекает по обычному закону бимолекулярных реакций, т. е. что скорость реакции пропорциональна квадрату поверхностной концентрации

$$\vec{i} = k_1 \{[\text{H}]_s^i\}^2. \qquad (160)$$

Скорость обратной реакции диссоциации молекул пропорциональна поверхностной концентрации молекулярного водорода; так как адсорбция молекулярного водорода предполагается малой, то поверхностная концентрация его пропорциональна объемной и, следовательно,

$$\overleftarrow{i} = k_2 [\text{H}_2]. \qquad (161)$$

К тому же уравнению (161) мы придем, если сделаем более правдоподобное предположение, что адсорбция двухатомных молекул H_2 из газовой фазы непосредственно сопровождается их диссоциацией. Величина $\overleftarrow{i}$ при этих предположениях, согласно уравнению (161), не зависит от потенциала электрода.

В состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакции равны, т. е. в единицу времени образуется столько же молекул, сколько исчезает вследствие диссоциации. Таким образом, при равновесии

$$k_1 \{[\text{H}]_s^0\}^2 = k_2 [\text{H}_2] = i^0, \qquad (162)$$

где i^0 выражает величину тока обмена при равновесном потенциале.

При поляризации электрода это равновесие нарушается. Величина внешнего тока (при катодной поляризации) равна разности между значениями $\vec{i}$ и $\overleftarrow{i}$:

$$i_{\text{К}} = k_1 \{[\text{H}]_s^i\}^2 - k_2 [\text{H}_2] = k_1 \{[\text{H}]_s^i\}^2 - i^0. \qquad (163)$$

Из этих уравнений может быть найдена связь между поверхностной концентрацией атомов, плотностью поляризующего тока и плотностью равновесного тока обмена

$$\{[\text{H}]_s^0\}^2 = \frac{i^0}{k_1}; \quad \{[\text{H}]_s^i\}^2 = \frac{i_{\text{К}} + k_2 [\text{H}_2]}{k_1} = \frac{i_{\text{К}} + i^0}{k_1}. \qquad (164)$$

Подставляя эти значения в формулу (159), получаем уравнение, связывающее согласно рекомбинационной теории в ее простейшей форме величину перенапряжения водорода с плотностью тока

$$\eta_{\text{К}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{i^0 + i_{\text{К}}}{i^0} = \frac{RT}{2F} \ln \left(1 + \frac{i_{\text{К}}}{i^0}\right). \qquad (165)$$

Это общее уравнение применимо во всей области плотностей тока. При высоких плотностях, когда $i_К \gg i^0$, можно пренебречь единицей в скобках, и уравнение (165) превращается в простое уравнение Тафеля

$$\eta_К = a_К + \frac{RT}{2F} \ln i_К, \text{ где } a_К = -\frac{RT}{2F} \ln i^0. \quad (166)$$

При низких плотностях тока можно приближенно считать

$$\ln\left(1 + \frac{i_К}{i_0}\right) \approx \frac{i_К}{i^0},$$

так что уравнение перенапряжения принимает вид

$$\eta_К = \frac{RT}{2F} \frac{i_К}{i^0}. \quad (167)$$

Отношение $\eta_К$ к $i_К$ при малых плотностях тока мы обозначили выше через w. Из (167) следует, что

$$wi^0 = \frac{RT}{2F}. \quad (167а)$$

Пропорциональность между перенапряжением и плотностью тока при слабой поляризации электрода сразу вытекает, как частный случай из уравнения (165), так как при его выводе мы уже учли существование обратной реакции диссоциации молекул наряду с реакцией рекомбинации.

Аналогичным путем можно вывести и выражение для величины перенапряжения при протекании на поверхности электрода анодного процесса ионизации молекулярного водорода

$$\eta_А = -\frac{RT}{2F} \ln\left(1 - \frac{i_А}{i^0}\right). \quad (168)$$

Из уравнения (168) следует, что величина тока анодной поляризации не может превысить i^0. Иначе говоря, по этой теории при анодной поляризации должен существовать независимо от концентрационной поляризации предельный ток, величина которого определяется скоростью диссоциации молекулярного водорода на поверхности металла.

Изложенная простейшая рекомбинационная теория впервые объяснила существование логарифмической зависимости между перенапряжением и плотностью тока в широком интервале плотностей тока.

Веским доводом в пользу правильности рекомбинационных представлений долгое время считалось также то обстоятельство, что между электрохимической и каталитической активностью металлов по отношению к водороду существует параллелизм. Действительно, если расположить металлы в ряд по возрастающим значениям водородного перенапряжения, то такой ряд во многих случаях совпадает с расположением металлов по убывающей каталитической активности при рекомбинации водородных атомов.

Возрастание каталитической активности

Pt, Pd, W, Ni, Fe, Ag, Cu, Zn, Sn, Pb

Возрастание перенапряжения.

Это означает, что выделение водорода связано с тем большей задержкой и с тем большим перенапряжением, чем хуже данный металл катализирует реакцию рекомбинации водородных атомов.

Можно попытаться связать величину перенапряжения на разных

металлах также с их адсорбционной способностью по отношению к атомарному водороду, которая характеризуется величиной работы $W_{адс}$ или теплоты адсорбции $q_{адс}$.

Изменение энергии адсорбции при переходе от одного металла к другому вызывает изменение равновесной поверхностной концентрации атомарного водорода $[H]_s^0$. Предполагая, что адсорбция мала и активность адсорбированного атомарного водорода пропорциональна его концентрации, можно принять

$$[H]_s^0 = k p_{H_2}^{1/2} e^{\frac{W_{адс}}{RT}} = \text{const} \cdot e^{\frac{W_{адс}}{RT}}, \qquad (169)$$

где p_{H_2}—давление молекулярного водорода, k—константа; увеличение энергии адсорбции, таким образом, сильно увеличивает поверхностную концентрацию атомарного водорода. Подставляя в уравнение (159) выражение для $[H]_s^0$ из уравнения (169), получаем

$$\eta = \text{const} - \frac{W_{адс}}{F} + \frac{RT}{F} \ln [H]_s^i. \qquad (170)$$

Уравнение (170) было получено Н. И. Кобозевым и Н. И. Некрасовым, впервые сформулировавшими существенный вывод о связи перенапряжения с величиной энергии адсорбции [35]. Для того чтобы при помощи уравнения (170) получить количественное соотношение между η и $W_{адс}$, нужно сделать определенные допущения о механизме удаления адсорбированного водорода и зависимости скорости этого процесса от величины $W_{адс}$ (в уравнении (170) величина $[H]_s^i$ также зависит от $W_{адс}$, так что это уравнение в таком виде еще не позволяет определить зависимость между η и $W_{адс}$). Оставаясь в рамках рассматриваемой рекомбинационной теории, можно решить эту задачу, если установить связь между константой скорости реакции рекомбинаций k_1 и величиной $W_{адс}$.

Можно предположить, что с увеличением прочности связи с металлом реакционная способность адсорбированного водорода уменьшается. Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов приняли, что с ростом $W_{адс}$ константа k_1 меняется по закону

$$k_1 = k^0 \cdot e^{-\frac{W_{адс}}{nRT}}, \qquad (171)$$

где $n \geqslant 1$. При достаточно больших катодных поляризациях из уравнения (163) следует

$$i_K = k_1 \{[H]_s^i\}^2,$$

откуда при помощи уравнения (171) легко найти зависимость $[H]_s^i$ от $W_{адс}$ при постоянном i_K:

$$[H]_s^i = \sqrt{\frac{i_K}{k_1}} = \text{const} \cdot e^{\frac{W_{адс}}{2nRT}}. \qquad (172)$$

Подставляя это соотношение в уравнение (170), находим

$$\eta = \text{const} - \left(1 - \frac{1}{2n}\right) \frac{W_{адс}}{F}, \qquad (170а)$$

откуда следует, что с ростом энергии адсорбции величина перенапряжения при постоянном i_K уменьшается примерно по линейной зависимости.

В настоящее время имеется еще мало сведений о величине энергии

адсорбции атомарного водорода на разных металлах*; тем не менее, на основании известных данных можно заключить, что с ростом энергии адсорбции атомарного водорода величина перенапряжения действительно уменьшается. Этот вывод можно было бы также рассматривать как подтверждение правильности рекомбинационных теорий.

Дальнейшее изучение кинетики процесса катодного выделения водорода показало, однако, что, по крайней мере в изложенном элементарном виде, рекомбинационная теория водородного перенапряжения к большинству металлов не применима. Эта теория страдает двумя существенными пороками.

Первый крупный недостаток рекомбинационной теории заключается в расхождении с опытом в вопросе о величине коэффициента b. Хотя рекомбинационная теория правильно приводит к линейной зависимости между перенапряжением и логарифмом плотности тока (при $i_К > i^0$), она все же дает неправильное значение коэффициента b, равное $\frac{RT}{2F}$ (или 29 *мв* при выражении логарифма i в десятичных логарифмах). Как изложено выше, величина этого коэффициента, определенная опытным путем, для большинства металлов равна $\frac{2RT}{F}$ (или 116 *мв*), т. е. она примерно в 4 раза больше величины, вытекающей из рекомбинационной теории.

Второй недостаток рекомбинационной теории выявляется при рассмотрении зависимости перенапряжения от состава раствора. В рекомбинационной теории величина перенапряжения зависит только от величины тока обмена между атомарным и молекулярным водородом; ни pH раствора, ни наличие других электролитов в растворе непосредственно не влияют на эту величину. Отсюда следует, если не вводить дополнительных предположений, что величина перенапряжения не должна зависеть от состава раствора. Однако опыт в большинстве случаев указывает на наличие сильной зависимости перенапряжения от природы раствора.

Наконец, существование предельного анодного тока, определяемого скоростью адсорбции и диссоциации молекул водорода на поверхности (а не концентрационной поляризацией по молекулярному водороду), также не получило до сих пор опытного подтверждения, по крайней мере в случае металлов с чистой поверхностью, не покрытой посторонними адсорбированными слоями**.

В связи с этим был предпринят ряд попыток изменения и дальнейшего усовершенствования рекомбинационной теории.

При выводе формул простейшей рекомбинационной теории мы допустили:

а) что потенциал электрода определяется поверхностной концентрацией атомарного водорода согласно уравнению (158), и

б) что скорость химической реакции рекомбинации атомарного водорода пропорциональна квадрату его поверхностной концентрации (формула (160)).

Оба эти допущения являются лишь некоторым грубым приближением, справедливым при очень малом заполнении поверхности электрода адсорбированными атомами водорода. Первое допущение равносильно утверждению, что адсорбированное количество вещества пропорционально его

* В частности, мы не знаем соотношений между энергией адсорбции и характеризующими материал электрода величинами, для которых опытным путем была установлена связь с константой a уравнения Тафеля, что затрудняет теоретическое истолкование приведенных в § 3 закономерностей.

** Имеются некоторые указания на существование таких «предельных токов адсорбции» при наличии пассивирующей пленки на поверхности металла.

давлению или концентрации в объемной фазе. Такая пропорциональность имеет место лишь в самом начале адсорбционной изотермы (так называемая «область Генри»). При возрастающем заполнении поверхности эта пропорциональность нарушается; зависимость между этими двумя величинами в каждом отдельном случае определится уравнением адсорбционной изотермы.

Второе допущение при не очень малом заполнении поверхности также становится незаконным, так как при отклонении системы от идеального состояния нельзя приравнивать кинетическую активность ее компонентов (т. е. эффективное значение концентрации, фигурирующее в кинетических уравнениях) ни поверхностной концентрации, ни термодинамической активности этих компонентов.

В действительности катодное выделение водорода в ряде случаев происходит на поверхности электрода, на которой уже адсорбировано значительное количество атомов водорода (см. введение). В этих случаях сделанные допущения заведомо не оправдываются, и необходимо внести соответствующие исправления в проделанные расчеты.

При не очень малых заполнениях поверхности на форму адсорбционной изотермы начинают влиять разные факторы. Один из них связан с заполнением поверхности и с изменением соотношения между числом свободных и занятых мест на поверхности электрода. Учет заполнения приводит к хорошо известному уравнению адсорбционной изотермы Лэнгмюра:

$$[\mathrm{H}]_s = Z\frac{\omega p_{\mathrm{H}}}{1+\omega p_{\mathrm{H}}} \qquad (173)$$

(Z — общее число мест на поверхности электрода, ω — адсорбционная постоянная, p_{H} — давление атомарного водорода).

В ряде случаев, однако, форма адсорбционной изотермы в области средних заполнений отклоняется от уравнения (173). Такое отклонение может быть связано либо с неоднородностью поверхности (т. е. с различием значений ω на разных участках поверхности), либо с появлением сил взаимодействия между адсорбированными частицами.

При рассмотрении влияния заполнения на кинетику электрохимической реакции необходимо поэтому различать два случая:

а) случай, когда сказывается только изменение числа свободных мест на поверхности, и кинетические закономерности изменяются лишь при больших заполнениях поверхности (такой случай будет рассмотрен в § 8);

б) случай, когда сказываются неоднородность поверхности или силы взаимодействия и, вследствие этого, законы кинетики меняются уже при средних и даже относительно малых значениях заполнения поверхности электрода.

В введении было показано, что уравнение адсорбционной изотермы водорода для ряда благородных металлов имеет приближенно логарифмический вид

$$A = a' + b' \ln p_{\mathrm{H_2}}. \qquad (174)$$

На основании рассмотрения кинетики химических реакций, протекающих на неоднородной поверхности, М. И. Темкин[36] показал, что на поверхности с логарифмической изотермой адсорбции рекомбинационная теория при правдоподобных допущениях приводит к уравнению

$$\eta_{\mathrm{K}} = \frac{RT}{2\beta F}\ln\left(1+\frac{i_{\mathrm{K}}}{i^0}\right), \text{ где } 0<\beta<1, \qquad (175)$$

и соответственно при высоких плотностях тока

$$\eta_K = a + \frac{RT}{2\beta F} \ln i_K. \qquad (175a)$$

Уравнение (175) отличается от уравнения (165), выведенного без учета неоднородности поверхности, константой β в знаменателе коэффициента перед логарифмом. Так как $\beta < 1$, то учет неоднородности поверхности приводит к повышению коэффициента перед логарифмом плотности тока в уравнении Тафеля. Если допустить, что $\beta \approx \frac{1}{4}$, то коэффициент наклона поляризационных кривых принимает значение $b \approx \frac{2RT}{F}$, соответствующее опытным данным.

Физический смысл этого исправления заключается в следующем. При повышении давления адсорбируемого газа рост заполнения неоднородной поверхности происходит по очень медленному логарифмическому закону благодаря тому, что по мере увеличения давления адсорбция распространяется на участки со все убывающей энергией адсорбции и становится энергетически менее выгодной. Подобным же образом замедляется по сравнению с однородной поверхностью и рост заполнения неоднородной поверхности при повышении перенапряжения. Хотя этот эффект в некоторой части и компенсируется повышенной реакционной способностью атомов, адсорбированных на участках с меньшей энергией адсорбции, однако в целом увеличение скорости рекомбинации с ростом перенапряжения благодаря неоднородности поверхности замедляется, что и находит свое математическое выражение в появлении величины β в знаменателе правой части уравнения (175).

Таким образом, видно, что при известных предположениях отмеченный выше недостаток простейшей рекомбинационной теории, заключающийся в слишком низком значении коэффициента b, может быть устранен.

Аналогичные результаты могут быть получены и при учете отталкивательных сил взаимодействия между адсорбированными частицами, так как наличие отталкивательных сил вызывает такое же снижение энергии адсорбции по мере заполнения поверхности, как и переход к участкам с меньшей энергией связи между атомом водорода и поверхностью металла. На понижение энергии связи адсорбированных атомов водорода при катодной поляризации вследствие наличия отталкивательных сил указывают Н. И. Кобозев и сотрудники [38, 60]. Расчеты скорости рекомбинации с учетом отталкивательных сил были проведены Гориути и другими [37].

Заметим, что хотя учет неоднородности поверхности или отталкивательного взаимодействия приводит к изменению величины коэффициента b в уравнении Тафеля, как показывает более глубокий математический анализ, значение коэффициента в соотношении между перенапряжением при малых плотностях тока и током обмена (уравнения 167 и 167а) не затрагивается этими поправками.

Приведенное уточнение физической картины процесса рекомбинации неприменимо к ртутному электроду. Действительно, поверхность последнего в силу его жидкого состояния является вполне однородной. Кроме того,в этом случае, принимая во внимание исчезающе малое значение концентрации атомов адсорбированного водорода, можно пренебречь силами взаимодействия между ними. Таким образом, для ртутного электрода исправить неправильное значение коэффициента b, оставаясь на позициях рекомбинационной теории, не представляется возможным.

Предложенные уточнения не отражаются также на втором ошибочном следствии из рекомбинационной теории о независимости перенапряжения от состава раствора *.

§ 8. ДРУГИЕ ПУТИ УДАЛЕНИЯ АДСОРБИРОВАННОГО АТОМАРНОГО ВОДОРОДА

В предыдущих параграфах рассматривался только один возможный путь удаления адсорбированного атомарного водорода с поверхности электрода, заключающийся в непосредственной рекомбинации двух атомов в молекулу.

Однако теория, основанная на предположении о существовании только одного этого механизма удаления, при высоких плотностях тока приводит к следствию, противоречащему опыту. Действительно, скорость реакции рекомбинации, определяющая по изложенным представлениям скорость всей реакции выделения водорода, возрастает с ростом поверхностной концентрации атомарного водорода. Эта поверхностная концентрация не может увеличиваться неограниченно, а достигает предельного значения, соответствующего покрытию всей поверхности монослоем атомов водорода. По этой причине скорость катодного выделения водорода не должна была бы превышать некоторое предельное значение, характерное для каждого электрода**. Предельное значение тока при некоторых дополнительных допущениях было даже вычислено из рекомбинационной теории. Опытным путем, однако, до сих пор еще не удалось с достоверностью обнаружить существование такого предельного тока, обусловленного насыщением поверхности адсорбированным водородом; во всяком случае, он не наблюдается на ртутном электроде [4, 16]. Применение представления о рекомбинационном механизме удаления адсорбированного водорода встречает затруднения и тогда, когда концентрация водорода на поверхности электрода очень мала, как это имеет место в случае ртутного электрода при не слишком больших значениях перенапряжения. При этих условиях скорость рекомбинации, пропорциональная квадрату поверхностной концентрации, также должна быть мала, и постоянной k_1 в уравнении (160) пришлось бы приписать неправдоподобно большие значения для того, чтобы процесс рекомбинации мог бы обеспечить отвод с поверхности электрода атомов водорода, образующихся в результате разряда его ионов.

Приведенные соображения заставляют нас, наряду с рекомбинацией, рассмотреть и другие возможные механизмы удаления адсорбированного водорода с поверхности электрода. Среди последних наибольшее внимание было уделено так называемому электрохимическому механизму. При электрохимическом механизме атомы водорода переходят в молекулы не в процессе соединения с другим атомом, а вследствие реакции с ионом водорода; другими словами, предполагается, что разряд водородных ионов возможен не только на свободных участках поверхности, но и на тех местах, на которых уже имеется атом водорода. В этих случаях по схеме

$$H_{адс} + H^+ + e \rightarrow H_2 \qquad (Б)$$

* Учет дипольного характера связи между металлом и адсорбированным водородом может, правда, привести и в рамках рекомбинационной теории к некоторой зависимости перенапряжения от состава раствора, однако эти эффекты по порядку величины должны быть малы по сравнению с наблюдаемыми на опыте.

** Этот результат, естественно, не может быть выведен из уравнения (170), поскольку последнее было получено в предположении о малой степени заполнения.

разряд водородных ионов не увеличивает, а наоборот, уменьшает степень заполнения поверхности электрода атомами водорода. Такой механизм был впервые предложен в несколько иной форме Гейровским [39]. Впоследствии был рассмотрен ряд вариантов схемы (Б), например, с промежуточным образованием адсорбированного иона H_2^+. Хотя до сих пор еще нет прямых экспериментальных данных, доказывающих возможность протекания реакции (Б), ряд косвенных соображений приводит к выводу, что такой механизм весьма вероятен.

В теории водородного перенапряжения Кобозева и Некрасова была впервые указана возможность протекания реакции выделения водорода одновременно по нескольким схемам и рассмотрена зависимость соотношения скоростей отдельных параллельных стадий от адсорбционных свойств электрода. Наряду с упомянутыми двумя путями удаления водорода (рекомбинация и электрохимическое удаление) в этой теории использован еще третий возможный механизм, заключающийся в непосредственной десорбции адсорбированных атомов с поверхности электрода с переходом их в глубину раствора, вне сферы действия поверхностных сил (эмиссионный механизм десорбции) *.

Заметим, что в теориях Гейровского и Кобозева, как и в ранее изложенной, сохраняется предположение о равновесии между адсорбированным водородом на поверхности и ионами водорода в растворе и, следовательно, сдвиг потенциала электрода при поляризации приписывается только изменению активности адсорбированного атомарного водорода.

---

* На металлах с низким значением перенапряжения и, следовательно, с большой энергией адсорбции атомов водорода (см. уравнение 170) по этой теории основное значение имеет электрохимическая десорбция. Если энергия связи металла с атомами водорода достаточно мала (например, меньше 10 *ккал*), т. е. в случае металлов с высоким перенапряжением, согласно Кобозеву и Некрасову, атомы водорода должны в основном испаряться в раствор. Скорость этого последнего процесса, как следует из кинетической теории испарения, выражается уравнением

$$v_{\text{эмисс}} = \nu [\mathrm{H}]_s^i e^{-\frac{W_{\text{адс}}}{RT}}, \qquad \text{(а)}$$

где ν—коэффициент (частотный фактор) порядка 10^{11}—10^{13} *сек.*$^{-1}$; этой скорости соответствует ток

$$i_{\text{эмисс}} = \nu F [\mathrm{H}]_s^i e^{-\frac{W_{\text{адс}}}{RT}}. \qquad \text{(б)}$$

Однако, как показывают расчеты, проведенные на основе уравнения (а), скорость десорбции испарением при практически достижимых перенапряжениях ничтожно мала и не может заметно сказываться на общей кинетике реакции или привести к появлению доступных наблюдению количеств атомов водорода в растворе.

Из сопоставления уравнений (170) и (б) следует:

$$\eta = \text{const} - \frac{RT}{F} \ln \nu F + \frac{RT}{F} \ln i_{\text{эмисс}}, \qquad \text{(в)}$$

где значение постоянной то же, что и в уравнении (170). Последнюю можно рассчитать из величины свободной энергии диссоциации молекулы водорода на атомы. Определив значение постоянной, из уравнения (в) можно найти величину $i_{\text{эмисс}}$ при заданном η. Такой расчет приводит к результату, указанному выше [40].

Как видно из уравнения (в), при чисто эмиссионном механизме десорбции перенапряжение при заданной плотности тока не должно было бы зависеть от энергии адсорбции и, следовательно, от природы металла, а коэффициент b должен был бы равняться $\frac{RT}{F}$, что не согласуется с данными опыта. В последнее время Н. И. Кобозев [60], исходя из предположения о наличии отталкивательного взаимодействия между адсорбированными атомами, не исчезающего и при крайне малых заполнениях, вывел иное, более сложное соотношение между перенапряжением, энергией адсорбции атомов водорода и скоростью испарения, на котором мы здесь не можем подробнее остановиться.

В § 12 будет показано, что поляризацию при электрохимическом механизме удаления можно также рассматривать с иной точки зрения, а именно, на основе теории замедленного разряда.

Накопление избытка адсорбированного водорода на поверхности электрода можно связать не с замедленностью соединения атомов в молекулы, а с замедленностью процесса отвода образующегося молекулярного водорода с поверхности электрода. Адсорбированный водород, при этом предположении, находится в равновесии с молекулярным водородом, накопляющимся в растворе вблизи самой поверхности электрода, но не с молекулярным водородом в глубине раствора или в газовой фазе над раствором. Так как молекулярный водород является окончательным продуктом реакции, он удаляется из реакционной зоны путем диффузии или конвекции, а не путем дальнейшей химической реакции. Поэтому описанное явление нужно рассматривать как концентрационную поляризацию с накоплением продукта реакции—молекулярного водорода. Эта теория приводит, как легко убедиться, также к уравнению (165) с тем только отличием, что величина i^0 в этом уравнении выражает теперь предельный ток диффузии молекулярного водорода, который установился бы, если у поверхности электрода значение концентрации было бы равновесным по отношению к молекулярному водороду при атмосферном давлении, а в середине раствора—равнялось бы нулю. Действительно, в случае концентрационной поляризации по молекулярному водороду сдвиг потенциала выражается соотношением

$$\eta = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H_2]_i}{[H_2]_0}, \tag{176}$$

где $[H_2]_i$ — концентрация растворенного водорода у поверхности электрода при прохождении тока, а $[H_2]_0$ — та же концентрация в равновесных условиях. Так как величина тока определяется скоростью отвода водорода от поверхности электрода, то

$$i = k\{[H_2]_i - [H_2]_0\}, \tag{177}$$

где k — постоянная. Если бы мы поляризовали электрод анодно и концентрация растворенного водорода у его поверхности упала бы до нуля, то предельный ток диффузии равнялся бы $(i_d)_a$, где

$$(i_d)_a = k[H_2]_0. \tag{177а}$$

Из уравнений (176, 177 и 177а) следует:

$$\eta = \frac{RT}{2F} \ln\left(1 + \frac{i}{(i_d)_a}\right). \tag{178}$$

Теория эта дает правильное объяснение явления поляризации, наблюдаемого при не слишком больших плотностях тока с очень активными электродами (например, с платинированной платиной), на которых все стадии электрохимического процесса, кроме диффузии молекул водорода в растворе, протекают достаточно быстро[41].

§ 9. ОБОСНОВАНИЕ ТЕОРИИ ЗАМЕДЛЕННОГО РАЗРЯДА

В основу теории замедленного разряда положено допущение, что элементарный акт электрохимической реакции, т. е. в данном случае разряд водородных ионов с образованием адсорбированных атомов водорода $H^+ + e \longrightarrow H_{адс}$, протекает с некоторой конечной скоростью, зависящей от разности потенциалов между металлом и раствором. Поэтому для

того, чтобы обеспечить прохождение тока заданной плотности через электрод, необходимо сместить потенциал относительно равновесного на некоторую величину, которая и определяет значение перенапряжения.

Предположение о медленности электрохимической стадии разряда ионов (а также обратной стадии ионизации адсорбированного атомарного водорода при анодной реакции) высказывалось неоднократно, но долгое время не получало опытного обоснования. По этой причине до сравнительно недавнего времени в электрохимии господствовало представление о том, что этот процесс протекает быстро и без задержки.

Начиная с 1930 г., Эрдеи-Груз и М. Фольмер [42] и другие авторы провели ряд исследований с целью выяснения возможности построения количественной теории водородного перенапряжения на основе представления о замедленном разряде ионов. Свое полное развитие теория замедленного разряда получила только благодаря работам советских электрохимиков.

Целесообразно, как мы это делали и в других случаях, начать изложение этой теории с экспериментального ее обоснования и поставить вопрос о том, нельзя ли прямым опытным путем доказать, что процессы разряда иона или ионизации атома водорода протекают с конечной измеримой скоростью.

Задача эта была решена Б. В. Эршлером, П. И. Долиным и А. Н. Фрумкиным [43], которые пользовались методом измерения поляризационной емкости платинового электрода переменными токами различной частоты. Как уже было указано в введении, емкость платинового электрода в области потенциалов от 0,05 до 0,3 *в* (относительно потенциала обратимого водородного электрода в том же растворе) составляет несколько тысяч микрофарад на 1 $см^2$ истинной поверхности электрода и на много превышает нормальную емкость ионного двойного слоя (составляющую для ртутного электрода, например, 18 $\mu F/см^2$). Такое повышенное значение емкости связано с наличием адсорбированного водорода на поверхности электрода: при сдвиге потенциала электрода большая часть поляризующего тока расходуется на изменение количества адсорбированного водорода путем разряда ионов или, наоборот, путем ионизации адсорбированных атомов. Выделение свободного молекулярного водорода при столь положительных потенциалах практически исключено и, так как измерения эти производятся в атмосфере азота, исключена и обратная реакция ионизации молекулярного водорода. Весь процесс, таким образом, сводится к переходу ионов в адсорбированные атомы и обратно.

Опыты по измерению емкости переменными токами большой частоты показали, что измеренное значение емкости платинового электрода по мере роста частоты снижается и стремится к предельному значению емкости ионного двойного слоя (дисперсия емкости с частотой). На рис. 83 изображена типичная кривая зависимости емкости электрода от частоты переменного тока в растворе 1 н. H_2SO_4 при потенциале $\varphi = 0{,}1$ *в*.

Описанное явление может быть объяснено только медленностью процессов разряда ионов или ионизации атомов. Если бы взаимное превращение ионов и атомов водорода происходило с очень большой скоростью, то атомная обкладка в любых условиях находилась бы в равновесии с ионным двойным слоем. На самом деле, однако, вследствие небольшой скорости электродной реакции равновесие между атомной и ионной обкладками нарушается: при быстром изменении потенциала атомная обкладка не успевает менять свое состояние. В предельном случае, при очень быстром изменении потенциала электрода, переход атомов в ионы или обратный процесс совсем не успевают произойти, и весь проходящий через электрод ток используется только на изменение состояния

ионного двойного слоя. Из кривых зависимости емкости от частоты можно непосредственно рассчитать скорости реакций ионизации и разряда и их зависимость от потенциала *.

Результаты измерений привели к весьма существенному выводу о том, что процесс обмена между ионами и атомами водорода протекает с конечной, относительно небольшой, скоростью и, вследствие этого, хотя бы в отдельных случаях, должен влиять на общую кинетику электрохимической реакции.

Представление о замедленности электрохимической реакции разряда является привлекательным в том отношении, что оно открывает возможность создания более общей основы для электрохимической кинетики. До сих пор, исходя из представлений, лежащих в основе рекомбинационных теорий, мы сосредоточивали все внимание на чисто химической стадии соединения атомов в молекулы, которая не имеет непосредственно электрохимического характера и является специфической для случая катодного выделения водорода. Теория замедленного разряда, напротив, основывается на рассмотрении кинетики собственно электрохимической реакции присоединения или отдачи электронов и, с соответствующими уточнениями и дополнениями, может быть распространена на другие электрохимические процессы.

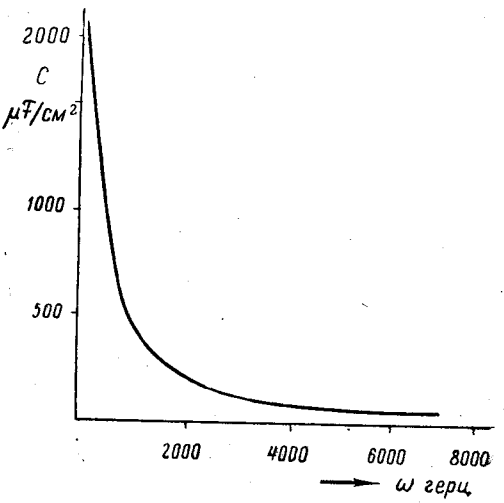


Рис. 83. Зависимость емкости гладкого платинового электрода от частоты переменного тока в 1 н. H_2SO_4 при потенциале 0,1 *в*

Рассмотрим вопрос о том, к каким кинетическим закономерностям приводит предположение о замедленности стадии разряда и как эти закономерности согласуются с опытными данными.

Замедленность стадии разряда ионов водорода указывает на то, что реакция эта требует некоторой энергии активации.

Согласно основному уравнению химической кинетики скорость химической реакции связана с энергией активации W экспоненциальной зависимостью

$$v = kc_i c_j \ldots e^{-\frac{W}{RT}}, \qquad (179)$$

где c_i, c_j ... — концентрации реагирующих веществ и k — коэффициент пропорциональности, как правило, мало зависящий от температуры. Особенностью электрохимической кинетики по сравнению с обычной хими-

* В § 12 главы I было указано, что дополнительная емкость, наблюдаемая при измерениях с электродом, погруженным в раствор потенциалопределяющих ионов, в случае чисто концентрационной поляризации также убывает с повышением частоты. Этот эффект связан с медленностью диффузии ионов, в то время как описанный здесь эффект связан с медленностью самой реакции. В описанных здесь опытах концентрация ионов водорода в растворе была настолько велика, что медленность диффузии к электроду при применявшихся частотах не могла еще отразиться на величине измеряемой емкости.

ческой кинетикой является сильная зависимость скорости реакции (плотности тока) от электродного потенциала. Эту зависимость можно объяснить, если предположить, что электродный потенциал влияет на величину энергии активации W.

На первый взгляд может показаться удивительным, что простая реакция соединения положительно заряженного иона водорода с отрицательным электроном требует некоторой, подчас довольно значительной энергии активации. Этот факт, однако, может быть связан с сильной гидратацией водородного иона в растворе.

Еще в конце 70-х годов прошлого века профессор Казанского университета Р. А. Колли высказал предположение, что при недостаточном значении напряжения, приложенного к гальванической цепи, частицы (по терминологии того времени «атомы иона») не могут отделиться от молекул электролита и, вследствии этого, не могут разряжаться на электроде [44]. Представление о роли разрыва химической связи в реакции разряда было сформулировано Р. А. Колли с максимальной степенью ясности, достижимой в его время. Дальнейшее развитие этих представлений сделалось возможным после введения в физическую химию идеи о гидратации ионов в водных растворах электролитов, которым мы обязаны в первую очередь И. А. Каблукову (1891), основывавшемуся на гидратной теории Д. И. Менделеева.

В начале этого столетия Леблан [45] пришел к выводу, что разряд некоторых металлических ионов на катоде затруднен и связан с сильной поляризацией вследствие того, что эти ионы входят в состав стойких комплексных соединений (например, с молекулами растворителя, с анионами и т. д.), которые во время разряда должны разрушаться. Распад комплекса (или обратное образование комплекса при анодном растворении металлов) происходит с некоторой кинетической задержкой и определяет течение всей электродной реакции. К близким представлениям пришел в 1915 г. и широко их использовал в своих исследованиях Н. А. Изгарышев, который изучал выделение металлов, а несколько позже и водорода из растворов различного состава [46].

Ион водорода в водном растворе представляет собой прочно связанный комплекс протона с молекулой воды ($H^+...H_2O$ или H_3O^+), иногда называемый ионом гидроксония. Заряд этого иона распределен равномерно между тремя атомами водорода, которые, таким образом, являются равноценными. Ион гидроксония в целом, как и всякий другой ион, окружен дополнительной гидратной оболочкой.

В процессе разряда водородного иона необходимо преодолеть значительные силы взаимодействия протона с молекулой воды. О величине этих сил можно судить по тому обстоятельству, что энергия гидратаций протона составляет 282 *ккал* на 1 *г-ион*.

Для того, чтобы вывести кинетические закономерности реакции катодного выделения водорода, необходимо исследовать вопрос о влиянии электродного потенциала на энергию активации; подставляя в уравнение (179) функциональную зависимость W от φ, непосредственно получим интересующее нас уравнение, связывающее плотность тока с величиной электродного потенциала.

Изменение электродного потенциала непосредственно влияет на тепловой эффект реакции разряда. Реакцию разряда можно мысленно разложить на ряд отдельных стадий, одна из которых является стадией перехода электрона из металла в раствор или протона из раствора на металл. Изменение электрической энергии в ходе этой стадии ΔE связано со скачком электростатического потенциала между металлом и раство-

ром: $\Delta E = \varphi F$. Чем более отрицателен потенциал катода, тем больше выигрыш электрической энергии при реакции между электроном и ионом водорода и тем больше тепловой эффект этой стадии. Отсюда вытекает, что тепловой эффект $\overline{Q}_1$ процесса разряда водородного иона связан с электродным потенциалом соотношением

$$\overline{Q}_1 = \overline{Q}_1^0 - \varphi F, \tag{180}$$

где $\overline{Q}_1^0$ — значение $\overline{Q}$ при $\varphi = 0$. Тепловой эффект обратной реакции ионизации атомов водорода отличается от $\overline{Q}_1$ знаком и увеличивается при сдвиге потенциала в положительную сторону

$$\overline{Q}_2 = \overline{Q}_2^0 + \varphi F. \tag{180а}$$

Тепловой эффект является величиной термодинамической и непосредственно не определяет кинетические параметры реакции, как, например, энергию активации. Из химической кинетики, однако, известно, что в некоторых случаях между тепловым эффектом и энергией активации существуют определенные соотношения. Изучая ряд аналогичных химических реакций (т. е. реакций, в которых один из компонентов последовательно заменяется другими, сходными по строению компонентами, например, продуктами замещения или гомологами одного и того же вещества), часто можно наблюдать, что по мере роста теплового эффекта реакции ее энергия активации снижается. К таким реакциям относятся, например, реакции гидролиза ряда галоидозамещенных органических соединений, замещения некоторых групп в органических веществах, омыления сложных эфиров под каталитическим действием ионов водорода и недиссоциированных молекул слабых кислот и др. Как вытекает из опытных данных, в этих случаях величина снижения энергии активации составляет некоторую долю от величины повышения теплового эффекта реакции, т. е.

$$\Delta W = -\alpha \Delta \overline{Q}, \tag{181}$$

где α—коэффициент пропорциональности ($0 < \alpha < 1$). Уравнение (181) известно в химической кинетике под названием соотношения Бренстеда*.

Как указал А. Н. Фрумкин [47], переход протона от иона гидроксония к отрицательно заряженному металлическому электроду можно рассматривать как частный случай реакции перехода протона от некоторого вещества, отдающего протоны (донор протонов, или «кислота», по терминологии Бренстеда) к веществу, принимающему протоны (акцептор протонов, или «основание»). Скорости таких реакций зависят от теплот диссоциации соответствующих кислот и оснований и, как правило, хорошо подчиняются уравнению (181). Это уравнение можно поэтому распространить также и на электрохимические реакции, связанные с разрядом водородных ионов.

В случае электрохимической реакции тепловой эффект может меняться не только из-за замены одного компонента реакции другим веществом, но также из-за изменения электродного потенциала. Применяя уравнение (181) и учитывая (180), находим, что в этом случае

$$\Delta W_1 = -\alpha \Delta \overline{Q}_1 = \alpha F \Delta \varphi \tag{182}$$

или

$$W_1 = W_1^0 + \alpha F \varphi, \tag{183}$$

---

* Изложение теории Бренстеда см. А. И. Шатенштейн. Теория кислот и оснований. История и современное состояние, Госхимиздат, 1949.

т. е. по мере сдвига потенциала электрода в отрицательную сторону энергия активации уменьшается.

Для процесса ионизации атомов водорода имеем, аналогично

$$\Delta W_2 = -\beta\Delta\bar{Q}_2 = -\beta F\Delta\varphi \qquad (\beta < 1) \qquad (184)$$

или

$$W_2 = W_2^0 - \beta F\varphi. \qquad (185)$$

В этом случае энергия активации снижается по мере сдвига потенциала не в отрицательную, а в положительную сторону.

Для того чтобы выяснить физический смысл выраженной в уравнениях (183) и (185) зависимости энергии активации от потенциала электрода, необходимо детальнее рассмотреть явления, происходящие при разряде водородных ионов.

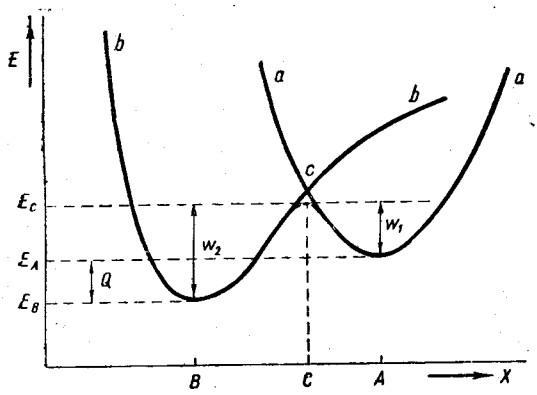


Рис. 84. Потенциальные кривые иона и адсорбированного атома водорода

Ион гидроксония может подходить к поверхности электрода только до некоторого расстояния, определяемого его эффективным размером. При разряде один из протонов, входящих в состав этого иона, выделяется из него. Обозначим точку, в которой находится центр протона в начальный момент разряда, через A. В ходе элементарного акта разряда иона образуется нейтральный атом водорода; этот атом адсорбирован на поверхности электрода, так как разряд происходит в зоне действия поверхностных сил. Размер адсорбированного атома значительно меньше размера гидратированного иона, и точка B, в которой находится в равновесии центр атома, расположена ближе к поверхности электрода, чем A (см. рис. 84).

При разряде протон должен передвигаться в направлении к поверхности электрода из A к B. Первым этапом движения является растяжение иона гидроксония. На рис. 84 схематически изображены потенциальные кривые, выражающие зависимость энергии E иона и атома водорода от расстояния x от поверхности электрода.

Кривая aa характеризует увеличение энергии системы протон/молекула воды при удалении протона из устойчивого равновесного положения A в ионе гидроксония. Кривая bb аналогичным образом изображает увеличение энергии при смещении адсорбированного атома водорода от своего равновесного положения B.

В ходе движения протона из A к B энергия всей системы повышается до достижения протоном некоторого промежуточного положения C, в котором потенциальные кривые пересекаются. В этой точке одна форма связи водорода переходит в другую; ион водорода превращается в атом, адсорбированный на поверхности электрода*. По мере дальней-

* Соображения квантово-механического характера, на которых мы останавливаться не будем, приводят к выводу, что энергия всей системы, состоящей из металла с электроном, протона и молекулы воды, вблизи точки C несколько мень-

шего приближения атома к своему равновесному положению B из-за действия адсорбционных сил энергия опять снижается.

Энергия активации реакции разряда иона водорода равна разности потенциальной энергии системы в исходном состоянии A и в промежуточном C

$$W_1 = E_C - E_A. \tag{186}$$

Аналогично для обратной реакции ионизации адсорбированных атомов водорода энергия активации, существование которой в этом случае обусловлено необходимостью преодоления энергии адсорбции атома, равна

$$W_2 = E_C - E_B. \tag{186а}$$

При поляризации электрода потенциальная кривая для атома водорода bb не меняется, поскольку атом не заряжен. Иначе обстоит дело с

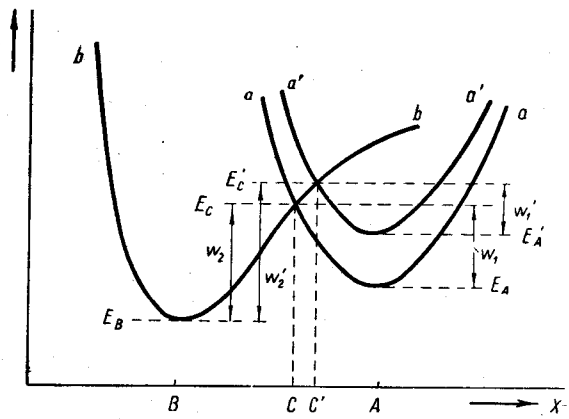


Рис. 85. Смещение потенциальной кривой иона водорода при изменении потенциала электрода

ионом водорода. Сдвиг потенциала электрода в отрицательную сторону равносилен сдвигу потенциала раствора в положительную. Положительный ион H_3O^+, находящийся в растворе, переходит при этом на более высокий энергетический уровень, и кривая aa для иона водорода поднимается параллельно самой себе (кривая $a'a'$ на рис. 85). Энергия иона водорода выражается, следовательно, соотношением

$$E_A = E_A^0 - F\varphi, \tag{187}$$

где E_A^0 — энергия иона при $\varphi = 0$*.

Тепловой эффект реакции разряда, который, очевидно, равен общему снижению энергии в процессе разряда $Q_1 = E_A - E_B$,

ше, чем это вытекало бы из положения кривых aa и bb, взятых в отдельности (пунктирный участок кривой на рис. 84, опущенный на рисунках 85—87). Мы не будем также учитывать «нулевые» энергии частиц, благодаря существованию которых истинный энергетический уровень частиц лежит выше того, который следует из положения минимумов на потенциальных кривых. Нужно, однако, заметить, что при разборе некоторых более тонких электрохимических вопросов, как, например, теории разделения изотопов водорода электролизом, нулевые энергии играют существенную роль.

* До тех пор пока мы рассматриваем изменения величин E_A и E_C, а не их абсолютные значения, значение потенциала, при котором мы считаем $\varphi = 0$, может быть выбрано произвольно.

увеличивается при катодной поляризации электрода на такую же величину, как и энергия иона водорода в исходном состоянии A, т. е.

$$\overline{Q}_1 = E_A^0 - F\varphi - E_B = \overline{Q}_1^0 - F\varphi. \quad (188)$$

Изменение энергии активации при поляризации электрода связано не только с изменением потенциальной энергии иона ΔE_A, но также и с изменением энергии ΔE_C в промежуточном положении C. Эта последняя величина меньше ΔE_A. Как нетрудно видеть из рис. 86, при смещении кривой aa вверх или вниз имеет место соотношение

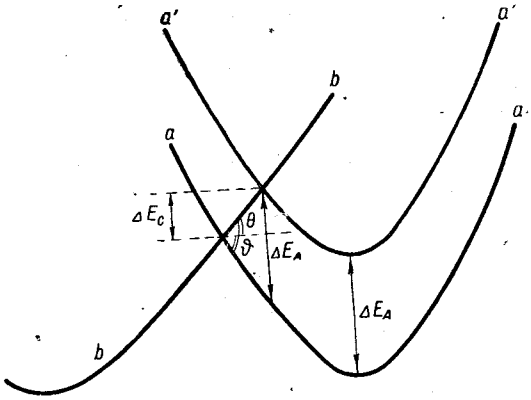


Рис. 86

$$\Delta E_C = \beta \Delta E_A = -\beta F \Delta\varphi, \quad (189)$$

где

$$\beta = \frac{\Delta E_C}{\Delta E_A} = \frac{\operatorname{tg}\theta}{\operatorname{tg}\theta + \operatorname{tg}\vartheta} \quad (190)$$

и, следовательно, $\beta < 1$; ϑ и θ — углы наклона потенциальных кривых aa и bb. Для зависимости энергии активации разряда от потенциала электрода получаем из (186), (187) и (190)

$$W_1 = (E_C^0 - E_A^0) + (1-\beta) F\varphi \quad (191)$$

или, заменяя $E_C^0 - E_A^0$ на W_1^0 и полагая $1 - \beta = \alpha$,

$$W_1 = W_1^0 + \alpha F\varphi, \quad (192)$$

где

$$\alpha = \frac{\operatorname{tg}\vartheta}{\operatorname{tg}\vartheta + \operatorname{tg}\theta} \quad (193)$$

и, следовательно, $\alpha < 1$.

Энергия активации обратной реакции ионизации атомов равна

$$W_2 = (E_C^0 - E_B^0) - \beta F\varphi = W_2^0 - \beta F\varphi. \quad (194)$$

Рассматривая энергетические соотношения при разряде и ионизации водородных ионов, мы пришли, таким образом, к уравнениям, тождественным с уравнениями (183) и (185), вытекающими из соотношения (181).

Из приведенного вывода вытекает, кроме того, что сумма коэффициентов, связывающих изменения энергии активации с изменением электрической энергии иона для прямой и для обратной реакции, должна равняться единице

$$\alpha + \beta = 1. \quad (195)$$

Согласно (190) и (193) значения α и β зависят от наклона потенциальных кривых вблизи точек их пересечения *.

---

* Приведенный вывод основан на предположении о параллельном перенесении потенциальной кривой иона aa при изменении скачка потенциала и не учитывает изменения значения потенциала по мере продвижения центра тяжести заряда иона к поверхности электрода в поле двойного слоя. Последнее обстоятельство также отражается на величине коэффициентов α и β. Так, если предположить, что двойной электрический слой имеет плотное строение и что точка пересечения кривых aa и bb находится в его середине, то, как легко убедиться, $\alpha = \beta = 0{,}5$ при вертикальном расположении восходящей ветви кривой bb ($\theta = 90°$), в то время как, согласно уравнениям (193) и (190), в этом случае α должно было бы быть равным 0, а $\beta = 1$.

Как будет видно из дальнейшего, эти коэффициенты часто, но отнюдь не всегда, принимают значение $\alpha = \beta = 0{,}5$, что, согласно приведенным рассуждениям, должно соответствовать одинаковому наклону потенциальных кривых атома и иона водорода вблизи точки их пересечения.

Изложенная схема содержит допущение об адиабатичности процесса разряда, заключающееся в следующем: определяя зависимость энергии как функции расстояния протона от поверхности электрода $E = f(x)$, мы предположили, что E зависит только от положения протона, а не от возможной электронной конфигурации. Другими словами, предполагалось, что при каждом положении ядер в нашей системе электроны движутся так, что обеспечивают состояние наименьшей энергии для данного положения ядер. Такое допущение не является очевидным; известны химические реакции, для которых оно не выполняется. Однако, как показывают расчеты М. И. Темкина, в случае разряда иона водорода оно, повидимому, является законным.

Уравнение (192) выражает ту же зависимость энергии активации реакции перехода иона водорода в адсорбированный атом от перенапряжения, которую мы нашли выше на основании опытных данных для энергии активации суммарного процесса катодного выделения молекулярного водорода (уравнение (140), § 3 главы III). Такой результат является естественным, ибо в схеме, в которой скорость процесса в целом определяется скоростью стадии разряда, энергия активации этой стадии должна определять энергию активации процесса в целом.

В вышеизложенном элементарном расчете мы рассматривали только изменение величин W_1 и W_2 с потенциалом. Поэтому значение потенциала, при котором мы считали $\varphi = 0$, можно было выбрать произвольно, и физический смысл величины W_1^0, как и величины W_2^0, оставался неопределенным. Другими словами, мы рассмотрели, как изменяется положение уровня E_A на рис. 84 и 85 при изменении потенциала, не касаясь вопроса о том, как расположен этот уровень относительно уровня E_B при каком-нибудь определенном потенциале, например, при потенциале равновесного водородного электрода. Если бы относительное положение этих уровней и форма потенциальных кривых *aa* и *bb* были бы точно известны, то из положения точки пересечения потенциальных кривых мы могли бы вычислить ту величину, которую мы обозначили в § 3 через W и которая не может быть найдена непосредственно из опыта. Для вычисления величины, обозначенной нами через A (уравнение 139 б) и известной из опыта, нет необходимости знать действительное положение уровней *aa* и *bb*. Как показывает более подробный анализ энергетических соотношений при разряде иона водорода [23], если потенциальную кривую иона водорода *aa* при равновесном водородном потенциале расположить так, чтобы минимум ее лежал выше минимума потенциальной кривой *bb* адсорбированного атома на величину λ, где λ — теплота адсорбции половины моля H_2 на металле электрода (т. е. чтобы ион H^+ в минимуме кривой *aa* лежал бы на одном энергетическом уровне с атомами водорода в газообразном молекулярном водороде), то определенная из пересечения потенциальных кривых энергия активации разряда W_1 совпадает с A_0—значением A при равновесном потенциале (уравнение 139 б, § 3 главы III). Если перемещать кривую *aa* из этого исходного положения с изменением перенапряжения так, как это было разобрано выше, то из сопоставления уравнений (192) и (140) следует, что определенная методом потенциальных кривых величина W_1 всегда будет совпадать с величиной A при соответствующем значении перенапряжения, которая может быть найдена из температурной зависимости силы тока.

Метод потенциальных кривых дает возможность рассмотреть влияние и других факторов на энергию активации процессов разряда и ионизации, как, например, влияние материала электрода и природы растворителя (в неводных растворах).

Влияние материала электрода прежде всего сказывается через величину энергии или теплоты адсорбции атомарного водорода на данном металле $q_{адс}$. Положение потенциальной кривой адсорбированных атомов водорода, в отличие от кривых для ионов водорода, зависит от природы электрода: чем больше теплота адсорбции атомарного водорода $q_{адс}$, тем меньше энергия адсорбированных атомов и тем ниже пройдет кривая bb

$$\Delta E_B = -\Delta q_{адс}, \tag{196}$$

где ΔE_B — изменение энергии атома при изменении теплоты адсорбции на $\Delta q_{адс}$.

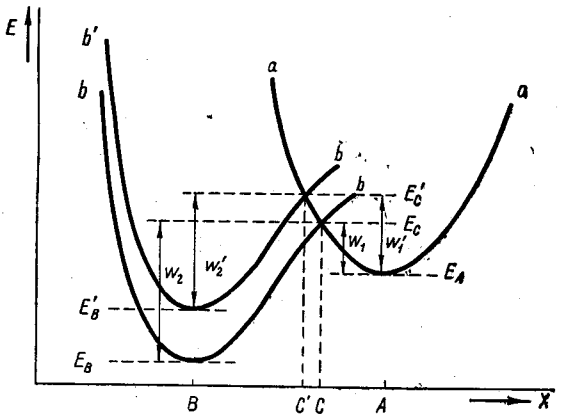


Рис. 87. Смещение потенциальной кривой атома водорода при изменении энергии адсорбции атома

Энергия в точке пересечения C, как видно на рис. 87, меняется при этом в зависимости от $q_{адс}$ по уравнению

$$\Delta E_C = -\alpha \Delta q_{адс}. \tag{197}$$

Подставляя эти выражения в уравнения для энергии активации разряда, получаем

$$\left.\begin{aligned} \Delta W_1 &= -\alpha \Delta q_{адс} \\ W_1 &= W - \alpha q_{адс}^* \end{aligned}\right\}, \tag{198}$$

где W_1^* — энергия активации при $q_{адс} = 0$ (легко видеть, что W_1^*, как и W_1, зависит от потенциала электрода—ср. уравнение (192)). Увеличение энергии адсорбции атомов водорода приводит, таким образом, к снижению энергии активации реакции разряда, т. е. облегчает этот процесс.

Совершенно таким же образом увеличение энергии сольватации протона при замене одного растворителя другим затрудняет разряд ионов. Связь энергии активации этого процесса с теплотой сольватации протона q_s имеет вид

$$W_1 = W_1^{**} + \alpha q_s, \tag{199}$$

где W_1^{**} — энергия активации при $q_s = 0$.

Изложенный метод потенциальных кривых был применен в своем первоначальном виде в 1935 г. Гориути и Поляни [48] для общего случая реакций перехода протонов и, в частности, для реакции разряда водородных ионов. Впоследствии появился ряд работ, указавших на недочеты этой схемы. Выше уже упоминалась неточность допущения о параллельном переносе потенциальной кривой иона при изменении потенциала электрода.

В приведенной схеме учитываются, далее, только энергии взаимодействия, обусловленные химическими силами притяжения между атомом водорода и металлом (кривая *bb*, рис. 84) и между протоном и молекулой воды (кривая *aa*, рис. 84). Существуют, однако, еще другие виды химических сил, которые необходимо учесть при рассмотрении энергии системы металл—водород—вода, как, например, силы отталкивания между адсорбированным атомом водорода и молекулой воды, которые приводят к резкому увеличению потенциальной энергии при приближении атома H к молекуле H_2O и, следовательно, к более крутому подъему правой ветви кривой *bb*. Схема, учитывающая все три вида энергии, была предложена О. А. Есиным [49]. В работе Н. Д. Соколова [50] выдвинуто предположение, что первым этапом реакции разряда является образование водородной связи между ионом H_3O^+ и металлом, при наличии которой протон частично связан как с молекулой воды, так и с металлом. Это означает, что протон частично экранирован электронами из молекулы воды, частично из металла, т. е. как бы обладает не полным элементарным зарядом, а некоторым сниженным его значением. При этих предположениях коэффициент α определяется закономерностями изменения электростатического потенциала и степени экранирования протона на пути реакции от *A* к *B*.

Несмотря на указанные недостатки, метод потенциальных кривых дает удовлетворительное физическое объяснение установленной опытным путем зависимости энергии активации ряда реакций от их теплового эффекта и, в частности, зависимости энергии активации электрохимической реакции разряда или ионизации водорода от потенциала электрода и его природы; таким образом, лежащая в его основе физическая картина, вероятно, правильно выражает наиболее существенные черты наблюдаемых явлений.

Необходимо отметить, что делались попытки подойти к истолкованию элементарного акта разряда и на основе принципиально отличных физических представлений. Так, Герни [51] развил теорию, согласно которой разряд иона водорода происходит путем перескока электрона с некоторого энергетического уровня в металле на ион в растворе. Рассматривая этот перескок с точки зрения квантовой механики, автор приходит к выводу, что разряду при помощи такого «туннельного» перехода подвергаются ионы, не только непосредственно соприкасающиеся с электродом, но и находящиеся на некотором расстоянии от него. Энергию адсорбции водорода на металле эта теория совершенно не учитывает. Можно показать, что пренебрежение энергией адсорбции атома водорода приводит к резко преувеличенным значениям энергии активации реакции разряда. С другой стороны, при учете энергии адсорбции относительная вероятность перескока электронов на близкие расстояния увеличивается, и нет больше необходимости учитывать разряд ионов, находящихся на заметном расстоянии от электрода. Поэтому предложенная Герни картина не применима к случаю разряда иона водорода.

Не исключена, однако, возможность, что эта картина все же в какой-то мере применима в других случаях электролиза.

§ 10. КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ТЕОРИИ ЗАМЕДЛЕННОГО РАЗРЯДА

При выводе кинетических уравнений теории замедленного разряда используется представление о существовании связи между изменением энергии активации реакции разряда и изменением потенциала электрода.

В своем первоначальном, простейшем виде, развитом Эрдеи-Грузом и М. Фольмером, теория замедленного разряда приводит к следующим закономерностям.

В элементарном акте разряда ионов водорода принимает участие один ион и один электрон, т. е. эта реакция протекает как реакция первого порядка: скорость реакции разряда пропорциональна концентрации водородных ионов в растворе *.

$$i_K = k' [H^+] e^{-\frac{W_1}{RT}}. \tag{200}$$

Зависимость энергии активации W_1 от потенциала, согласно основному допущению теории, выражается уравнением (183). Подставляя это значение W_1 в уравнение (200), мы получим

$$i_K = k' [H^+] e^{-\frac{W_1^0}{RT}} e^{-\frac{\alpha F\varphi}{RT}} = k_1' [H^+] e^{-\frac{\alpha F\varphi}{RT}}. \tag{201}$$

Из этого уравнения, связывающего плотность тока с катодным потенциалом, видно, что с увеличением отрицательного потенциала плотность тока растет.

Решая уравнение (201) относительно потенциала, находим

$$\varphi = a_K' + \frac{RT}{\alpha F} \ln [H^+] - \frac{RT}{\alpha F} \ln i_K. \tag{202}$$

Величина перенапряжения равна

$$\eta_K = \varphi_p - \varphi = \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \varphi_H^0 - \varphi = a_K - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{RT}{\alpha F} \ln i_K. \tag{203}$$

Скорость обратной реакции ионизации атомов зависит от концентрации адсорбированных атомов водорода. Если эта концентрация на данном металле зависит только от давления газообразного водорода, т. е. если скорость обмена между газовой фазой и атомами на поверхности металла достаточно велика, чтобы сохранить адсорбционное равновесие во время прохождения тока через электрод, то при постоянном давлении (например, атмосферном) она может быть принята постоянной. Величина тока ионизации в таком случае равна

$$i_A = k'' e^{-\frac{W_2}{RT}} \tag{204}$$

или, учитывая (185),

$$i_A = k'' e^{-\frac{W_2^0}{RT}} e^{\frac{\beta F\varphi}{RT}} = k_2'' e^{\frac{\beta F\varphi}{RT}}. \tag{205}$$

Постоянные k'' и k'' при малых заполнениях поверхности адсорбированным водородом пропорциональны его коцентрации, а следовательно, корню квадратному из давления газообразного водорода.

---

* Мы предположим вначале, что находимся далеко от потенциала равновесия, и будем полагать, что катодный ток i_K равен току разряда, который мы обозначили через $\vec{i}$, а анодный i_A —току ионизации $\overleftarrow{i}$.

Решая (205) относительно потенциала, находим

$$\varphi = a'_{\text{A}} + \frac{RT}{\beta F} \ln i_{\text{A}}, \tag{206}$$

а для перенапряжения анодного процесса

$$\eta_{\text{A}} = \varphi - \varphi_p = a_{\text{A}} - \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] + \frac{RT}{\beta F} \ln i_{\text{A}}. \tag{207}$$

При равновесном потенциале скорости реакций разряда и ионизации равны между собой. Приравнивая значения $\ln i$ из уравнений (201) и (205), находим:

$$(\alpha + \beta)\varphi_p = \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] + \frac{RT}{F} \ln \frac{k'_1}{k''_2}. \tag{208}$$

Так как, согласно уравнению (195), $\alpha + \beta = 1$, то уравнение (208) совпадает с хорошо известным выражением для равновесного потенциала водородного электрода, которое обычно выводится термодинамическим путем (кинетический его вывод был дан впервые Батлером [52]). Подставляя значение φ_p из уравнения (208) в уравнения (201) и (205) вместо φ, находим равные между собою значения катодного и анодного токов при равновесном потенциале, т. е. ток обмена i^0:

$$i^0 = (k'_1)^{\beta}(k''_2)^{\alpha} \cdot [\text{H}^+]^{\beta}. \tag{209}$$

При $\alpha = \beta = \frac{1}{2}$, согласно вышесказанному,

$$i^0 = (k'_1 k''_2 [\text{H}^+])^{1/2} = k_3 p_{\text{H}_2}^{1/4} [\text{H}^+]^{1/2}. \tag{209а}$$

Если катодная или анодная поляризации не слишком велики, то необходимо одновременно учитывать как катодный, так и анодный токи. Общее выражение для i_{K}, применимое при любых значениях потенциала, может быть получено из уравнений (201), (205), (208) и (209):

$$i_{\text{K}} = \vec{i} - \overleftarrow{i} = k'_1 [\text{H}^+] e^{-\frac{\alpha F \varphi}{RT}} - k''_2 e^{\frac{\beta F \varphi}{RT}} = i^0 \left(e^{-\frac{\alpha F(\varphi - \varphi_p)}{RT}} - e^{\frac{\beta F(\varphi - \varphi_p)}{RT}}\right) =$$
$$= i^0 \left(e^{\frac{\alpha F \eta_{\text{K}}}{RT}} - e^{-\frac{\beta F \eta_{\text{K}}}{RT}}\right). \tag{210}$$

При малых значениях η_{K} из уравнения (210) следует, если принять во внимание, что $\alpha + \beta = 1$:

$$\eta_{\text{K}} = \frac{RT}{F} \frac{i_{\text{K}}}{i^0}. \tag{211}$$

Уравнение (211) можно было бы также получить из (146), если подставить в него вместо b_{K} и b_{A} значения $\frac{RT}{\alpha F}$ и $\frac{RT}{\beta F}$, вытекающие из теории замедленного разряда. Уравнение (211) отличается от уравнения (167), полученного из рекомбинационной теории, в два раза большим значением коэффициента перед $\frac{i_{\text{K}}}{i^0}$. Вывод, согласно которому поляризуемость электрода тем меньше, чем больше ток обмена, сохраняет свою силу.

Теория замедленного разряда в изложенном простейшем виде приводит к ряду следствий, хорошо согласующихся с опытом. Так же, как и в рекомбинационной теории, получается линейная зависимость между перенапряжением и логарифмом плотности тока. В теории замедленного разряда устраняется, однако, несоответствие между теоретической и опыт-

ной величиной коэффициента перед логарифмом плотности тока. Согласно теории замедленного разряда этот коэффициент равен $b_K = \frac{RT}{\alpha F}$, где α—постоянная, меньшая единицы. Если $\alpha = 0{,}5$, что соответствует равному наклону потенциальных кривых в точке пересечения, то коэффициент b в уравнении перенапряжения получает значение $\frac{2RT}{F}$, что согласуется с опытными данными для большинства металлов.

При помощи теории замедленного разряда можно также качественно объяснить зависимость величины перенапряжения от материала электрода. Как было показано в предыдущем параграфе, влияние природы металла сказывается через величину энергии адсорбции водорода на данном металле. Подставляя (198) в кинетическое уравнение (200) для разряда водородных ионов, находим

$$i_K = k_2' [H^+] e^{\frac{\alpha q_{адс}}{RT}} e^{-\frac{\alpha F \varphi}{RT}}. \qquad (212)$$

Отсюда вытекает для величины катодного потенциала

$$\varphi = \text{const} + \frac{q_{адс}}{F} + \frac{RT}{\alpha F} \ln [H^+] - \frac{RT}{\alpha F} \ln i_K \qquad (213)$$

и для величины перенапряжения

$$\eta_K = \text{const} - \frac{q_{адс}}{F} - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{RT}{\alpha F} \ln i_K. \qquad (214)$$

При $\beta = \alpha = \frac{1}{2}$ уравнение (214) приобретает вид:

$$\eta_K = \text{const} - \frac{q_{адс}}{F} - \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{2RT}{F} \ln i_K, \qquad (214а)$$

а при постоянной плотности тока и определенном составе раствора

$$\eta_K = \text{const} - \frac{q_{адс}}{F}. \qquad (214б)$$

Таким образом, энергия адсорбции атомарного водорода входит как слагаемое в выражение для потенциала поляризованного катода или (с отрицательным знаком) в выражение для перенапряжения: увеличение энергии адсорбции снижает перенапряжение реакции разряда. Уравнение (214 б) несколько напоминает уравнение (170), раньше полученное Н. И. Кобозевым и Н. И. Некрасовым, которое связывает величину перенапряжения с энергией адсорбции при предположении о равновесии между ионами и адсорбированными атомами. Однако, помимо коренного различия в истолковании значения энергии адсорбции для величины перенапряжения, имеется существенное расхождение и между обоими математическими соотношениями, а именно—в уравнении (214б) отсутствует член $\frac{RT}{F} \ln [H]_s^i$, наличие которого в уравнении (170) Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова приводило, например, к независимости η от энергии адсорбции для металлов с высоким перенапряжением (см. стр. 160).

Зависимость величины перенапряжения от pH, полученная из теории замедленного разряда, совпадает с той зависимостью, которая наблюдается в растворах с постоянной общей концентрацией электролита (уравнение 149), а именно—перенапряжение для процесса разряда должно уменьшаться примерно на 58 *мв* при десятикратном увеличении концен-

трации водородных ионов, так как, согласно уравнению (203), при $\alpha=0{,}5$ коэффициент при $\lg [H^+]$ составляет 58 *мв*. Этого и следовало ожидать, так как при выводе формулы (203) мы предполагали, что скорость разряда пропорциональна концентрации водородных ионов, т. е. что разряд является реакцией первого порядка; к такому же следствию мы также пришли раньше на основании опытных данных.

В изложенном виде теория замедленного разряда, однако, неприемлема. Исходя из нее, в частности, нельзя объяснить зависимость перенапряжения от состава раствора для всех других случаев, кроме упомянутого, как, например, в чистых растворах кислот, в растворах с постоянным pH, но с меняющейся общей концентрацией электролита, в присутствии поверхностно-активных веществ и т. п.

Это обстоятельство вызвало необходимость пересмотра предпосылок первоначальной теории замедленного разряда.

§ 11. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО СЛОЯ НА СКОРОСТЬ РАЗРЯДА

В первоначальной форме теории замедленного разряда были использованы в значительной мере представления, заимствованные из обычной химической кинетики, в частности, о связи скорости реакции с концентрацией реагирующего вещества. Специфическая электрохимическая природа реакции учитывалась только тогда, когда вводилось допущение о влиянии электродного потенциала на величину энергии активации. Электрохимические реакции по сравнению с обычными химическими реакциями обладают, однако, еще и другими специфическими особенностями, которые необходимо учесть при выводе кинетических закономерностей.

В случае гомогенных химических реакций между незаряженными частицами в уравнение для скорости реакции входят значения концентрации в объеме реакционного сосуда; в случае гетерогенных реакций с участием адсорбированных веществ необходимо подставлять в кинетические уравнения величины поверхностных концентраций этих веществ. В случае электрохимических реакций (которые протекают на границе раздела металл/раствор и которые поэтому также являются гетерогенными), этот вопрос осложняется тем, что концентрация реагирующих веществ в реакционной зоне может отличаться от объемной концентрации не только вследствие наличия обычных сил адсорбции, но также из-за электростатического взаимодействия электрода с ионами раствора. Если адсорбционные силы между металлом и ионами в растворе проявляются не всегда, то существование электростатических сил неразрывно связано с наличием электрических зарядов на электроде и на реагирующих частицах и должно быть учтено при рассмотрении любой электрохимической реакции. Величина электростатического взаимодействия зависит от плотности зарядов на поверхности электрода, т. е. от величины электродного потенциала, а также от строения двойного слоя (например, от степени его диффузности). Эти факторы поэтому сильно влияют на величину поверхностной концентрации и тем самым на кинетику электрохимической реакции. При переходе через точку нулевого заряда (т. е. при перезарядке поверхности электрода) электростатическое взаимодействие между металлом и ионами даже меняет свой знак: силы притяжения превращаются в силы отталкивания и обратно.

Влияние строения двойного слоя на кинетику электрохимических реакций впервые было принято во внимание А. Н. Фрумкиным в его теории водородного перенапряжения [53].

Влияние электростатических сил взаимодействия между электродом и ионами на концентрацию реагирующих ионов в зоне реакции может быть учтено количественно, если сделать некоторые дополнительные допущения об условиях протекания реакции в поверхностном слое.

Предположим, что электрохимическая реакция протекает только при непосредственном соприкосновении реагирующих ионов или молекул с металлическим электродом, так как перескок электрона через раствор к иону, находящемуся на некотором расстоянии от электрода, мало вероятен (см. выше § 9). Под реакционной зоной мы поэтому должны подразумевать не весь двойной слой, а лишь часть его, простирающуюся от поверхности на расстояние, не превышающее эффективного диаметра иона. Если заполнение этого тонкого поверхностного слоя не слишком велико, т. е. если ионы находятся на достаточном удалении друг от друга, что практически почти всегда имеет место, то концентрация в поверхностном слое связана с концентрацией в объеме раствора соотношением Больцмана

$$[H^+]_s = [H^+]e^{-\frac{W_s}{RT}}. \tag{215}$$

Избыточная энергия реагирующего иона в поверхностном слое W_s в случае действия одних электростатических сил (без адсорбционных) равна $W_s = nF\psi_1$, где n—валентность реагирующего иона (для иона водорода $n = +1$), а ψ_1—среднее значение электростатического потенциала на расстоянии примерно одного ионного радиуса от поверхности электрода по отношению к потенциалу в глубине раствора. В этом случае для реакции разряда ионов H^+ уравнение (215) может быть переписано в виде

$$[H^+]_s = [H^+]e^{-\frac{F\psi_1}{RT}}. \tag{215а}$$

При катодной поляризации электрода до потенциалов, более отрицательных, чем потенциал точки нулевого заряда, величина ψ_1 принимает отрицательное значение, и поверхностная концентрация ионов водорода превосходит объемную их концентрацию. В этих же условиях поверхностная концентрация анионов ($n < 0$) меньше их объемной концентрации. При потенциалах более положительных, чем потенциал нулевого заряда, получается обратная картина, которая, впрочем, обычно нарушается специфической адсорбцией анионов химическими силами.

Из уравнения (215а) видно, что поверхностная концентрация ионов зависит от всех тех факторов, от которых зависит величина ψ_1-потенциала, т. е. от общего потенциала электрода, общей концентрации электролита в растворе и адсорбции посторонних поверхностно-активных ионов и молекул (относительно основных закономерностей, которым подчиняется ψ_1-потенциал, см. введение).

Учет поверхностной концентрации реагирующих ионов и влияния строения двойного слоя на эту концентрацию заставляет нас уточнить также вопрос о влиянии потенциала электрода на энергию активации электрохимической реакции. В момент разряда реагирующий ион находится в некоторой точке вблизи поверхности электрода (точка A, рис. 84; различие в значении потенциала в точках A и C здесь не учитывается), где потенциал отличается на величину ψ_1 от потенциала в глубине раствора. Изменение энергии этого иона при поляризации электрода зависит, очевидно, не от общего потенциала электрода по отношению к раствору, а от величины $\varphi - \psi_1$. Зависимость энергии активации процесса разряда от по-

тенциала электрода выражается поэтому соотношением

$$W_1 = W_1^0 + \alpha F(\varphi - \psi_1) \tag{216}$$

вместо уравнения (183). Аналогично имеем для энергии активации процесса ионизации вместо (185)

$$W_2 = W_2^0 - \beta F(\varphi - \psi_1). \tag{216а}$$

Другими словами, на энергию активации электрохимического процесса влияет не вся величина разности потенциалов между электродом и точкой в середине раствора, а только часть общего скачка, локализованная в зоне реакции.

Из уравнений (216) и (216а) следует, в частности, что энергия активации реакции может меняться не только из-за изменения электродного потенциала, но также из-за изменения состава раствора, влияющего на строение двойного слоя.

Исходя из сказанного, можно написать кинетическое уравнение для реакции разряда водородных ионов в виде

$$i_K = k'[H^+]_s e^{-\frac{W_1}{RT}} \tag{217}$$

или, подставляя (215а) и (216),

$$i_K = k'[H^+] e^{-\frac{F\psi_1}{RT}} \cdot e^{-\frac{W_1^0 + \alpha F(\varphi - \psi_1)}{RT}} = k_1'[H^+] e^{-\frac{F}{RT}[\alpha\varphi + (1-\alpha)\psi_1]} =$$

$$= k_1'[H^+] e^{-\frac{F}{RT}(\alpha\varphi + \beta\psi_1)}. \tag{217а}$$

Уравнение для скорости ионизации атомов водорода принимает, соответственно, вид

$$i_A = k'' e^{-\frac{W_2}{RT}} = k_1'' e^{\frac{\beta F(\varphi - \psi_1)}{RT}}. \tag{218}$$

Решая уравнения (217а) и (218) относительно потенциала, получим

$$\varphi = a_K' - \frac{1-\alpha}{\alpha}\psi_1 + \frac{RT}{\alpha F}\ln[H^+] - \frac{RT}{\alpha F}\ln i_K, \tag{219}$$

$$\varphi = a_A' + \psi_1 + \frac{RT}{\beta F}\ln i_A. \tag{220}$$

Величина перенапряжения катодного и анодного процессов равна

$$\eta_K = a_K + \frac{1-\alpha}{\alpha}\psi_1 - \frac{1-\alpha}{\alpha}\frac{RT}{F}\ln[H^+] + \frac{RT}{\alpha F}\ln i_K, \tag{221}$$

$$\eta_A = a_A + \psi_1 - \frac{RT}{F}\ln[H^+] + \frac{RT}{\beta F}\ln i_A. \tag{221а}$$

Уравнения (219)—(221а) отличаются от соответствующих уравнений (202), (203), (206), (207) наличием члена ψ_1.

Как это следует из уравнений (217а) и (218), при положительном ψ_1 скорость реакции при заданном φ как в случае катодного, так и в случае анодного процессов понижается по сравнению с теми значениями, которые получились бы при $\psi_1 = 0$, и притом в одинаковом отношении, равном $e^{\frac{F\beta\psi_1}{RT}}$. Замедление анодного процесса вызвано согласно уравнению (216а) повышением энергии активации реакции ионизации. Энергия активации катодного процесса согласно уравнению (216) снижается, если ψ_1 положительно; скорость этого процесса при определенном потенциале, однако, все же уменьшается, так как влияние уменьшения концентрации

реагирующих ионов водорода, выраженное уравнением (215а), на скорость процесса разряда больше, чем влияние изменения энергии активации (из-за наличия коэффициента α в уравнении (216)). В случае отрицательного ψ_1, все изменения происходят, очевидно, в обратном направлении.

Условия равновесия между двумя фазами заданного состава, а следовательно, и значение равновесного потенциала не могут зависеть от строения поверхности раздела. Действительно, из уравнений (217а) и (218) вытекает, что

$$\varphi_p = \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{RT}{F} \ln \frac{k_1'}{k_1''}$$

и что значение φ_p, следовательно, не зависит от величины ψ_1.

Рассмотрим теперь, к каким изменениям приводит новая теория по сравнению с первоначальной в вопросе о величине перенапряжения.

Зависимость потенциала электрода или перенапряжения от логарифма плотности тока в случае разряда иона водорода на ртутном электроде в основном сохраняет линейный характер. В отсутствие специфической адсорбции член ψ_1 приводит в этом случае лишь к небольшому отклонению от линейности, связанному с тем, что в одном и том же растворе величина ψ_1 несколько меняется с общим потенциалом электрода; это отклонение не превышает, как правило, нескольких процентов, если интервал потенциалов, в котором производится измерение плотности тока, не захватывает точки нулевого заряда (см. ниже).

Напротив, при исследовании вопроса о влиянии состава раствора на величину водородного перенапряжения изложенная теория перенапряжения приводит к ряду новых выводов.

Кислые растворы. В уравнении для перенапряжения катодного выделения водорода (221) содержатся два члена, зависящие от состава раствора: член $-\frac{1-\alpha}{\alpha}\frac{RT}{F} \ln [H^+]$, в который явно входит концентрация водородных ионов, и член $\frac{1-\alpha}{\alpha}\psi_1$, зависящий от общей концентрации и валентности электролита, а также от присутствия поверхностно-активных веществ в растворе.

Для того чтобы выяснить характер зависимости перенапряжения от состава раствора, целесообразно различать отдельные частные случаи так же, как это мы делали при обсуждении опытных результатов.

Рассмотрим сначала вопрос о зависимости перенапряжения от pH в растворах с постоянной общей концентрацией электролита в отсутствие поверхностно-активных веществ, как, например, в буферных растворах или в подкисленных растворах солей. В этих условиях величина ψ_1-потенциала, при одинаковом значении электродного потенциала, почти не зависит от pH раствора. Единственной переменной величиной в уравнении (221) остается член $-\frac{1-\alpha}{\alpha}\frac{RT}{F} \ln [H^+]$, согласно которому перенапряжение увеличивается на $\frac{1-\alpha}{\alpha} 58$ *мв* (или на 58 *мв* при $\alpha \approx 0{,}5$) при увеличении pH на единицу. Уравнение (221) в этом случае не отличается от уравнения, вытекающего из первоначальной теории замедленного разряда и так же хорошо соответствует опытным результатам. Это является следствием того, что при постоянном значении ψ_1 поверхностная концентрация ионов водорода пропорциональна их объемной концентрации.

Теория приводит, однако, к существенно отличному выводу о зависимости величины перенапряжения от общей концентрации электролита

в растворе. Прибавление нейтральной соли к раствору кислоты постоянной концентрации приводит к сжатию двойного электрического слоя на поверхности электрода и к снижению абсолютного значения ψ_1-потенциала. Как показано во введении, при не очень высокой концентрации электролита с одновалентным катионом и при значениях электродного потенциала более отрицательных, чем потенциал точки нулевого заряда (как это обычно имеет место при катодном выделении водорода), величина ψ_1 подчиняется следующему уравнению:

$$\psi_1 = -B + \frac{RT}{F} \ln c, \qquad (222)$$

где c—общая концентрация одно-одновалентного электролита в растворе и B—постоянная (ср. уравнение (20а).

Подставляя это выражение в уравнение перенапряжения, получаем

$$\eta = a + \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln c - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{RT}{\alpha F} \ln i, \qquad (223)$$

откуда вытекает, что десятикратное увеличение концентрации электролита в растворе при постоянном значении pH должно сопровождаться увеличением перенапряжения примерно на 58 *мв* при 18°C.

Прибавление солей с трех- и четырехвалентными катионами уже в малой концентрации вызывает уменьшение отрицательного значения ψ_1 или даже переход его в положительное значение, вследствие чего, в согласии с уравнением (221), перенапряжение должно резко возрастать, как это и наблюдается на опыте. Причиной увеличения перенапряжения при прибавлении нейтральной соли в раствор является уменьшение концентрации ионов водорода в поверхностном слое, что, в свою очередь, приводит к снижению скорости разряда ионов водорода.

В растворах сильных кислот не содержащих посторонних электролитов, при изменении концентрации кислоты одновременно меняются оба члена уравнений (217а) и (221), зависящие от состава раствора. Общая концентрация электролита в этом случае совпадает с концентрацией ионов водорода, т. е. $c = [H^+]$. Из уравнения (223) в согласии с опытом следует, что в растворах чистых кислот перенапряжение не зависит от концентрации кислоты. Такой результат является следствием противоположно направленного влияния двух факторов: с одной стороны, увеличение концентрации водородных ионов уменьшает перенапряжение, с другой стороны, увеличение общей концентрации приводит к сжатию двойного слоя и к увеличению перенапряжения. В результате компенсации влияния этих двух факторов перенапряжение остается постоянным.

В этом случае можно также наглядно объяснить физический смысл полученного соотношения. Как легко вытекает из сопоставления уравнений (215а) и (222), с учетом того, что $c = [H^+]$, поверхностная концентрация ионов водорода в чистых растворах сильных кислот не меняется, а остается постоянной при изменении объемной концентрации кислоты в довольно широком интервале. Более точное рассмотрение вопроса приводит к выводу, что это постоянство строго выполняется, если сравнение растворов различной концентрации производить при постоянном перенапряжении. Указанное следствие из теории строения двойного слоя и объясняет независимость перенапряжения от концентрации кислоты.

Изложенные выводы хорошо подтверждаются многочисленными опытными данными. Возьмем для примера данные по измерению перенапряжения выделения водорода в растворах $HCl + KCl$ на ртутном электроде, изложенные в § 5. Если по величине перенапряжения в каком-либо

одном растворе найти константы a и α, то при помощи уравнения (221) можно вычислить зависимость перенапряжения от плотности тока в других растворах, не вводя никаких новых величин. Такой расчет был проделан [25, 26], причем в качестве исходной кривой была использована кривая перенапряжения в 0,1 н. HCl, которая подчиняется уравнению

$$\eta = 1{,}460 + \psi_1 - \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{2RT}{F} \ln i, \qquad (224)$$

иначе говоря, $a = 1{,}460$ и $\alpha = 0{,}5$. Результаты этого расчета отражены на рис. 76, где сплошная линия означает вычисленную зависимость перенапряжения при постоянной плотности тока от логарифма концентрации постороннего электролита для растворов, содержащих 10^{-3} н. HCl в присутствии разных количеств KCl; точки соответствуют экспериментальным данным. Как видно из этого рисунка, опытные и вычисленные значения перенапряжения находятся в хорошем согласии друг с другом.

Вывод о независимости величины перенапряжения в чистых растворах сильных кислот от концентрации кислоты сохраняет свою силу только до тех пор, пока зависимость ψ_1 от концентрации раствора подчиняется уравнению (222). В достаточно концентрированных растворах и при отрицательных зарядах поверхности проявляется специфическая адсорбция аниона, что приводит к увеличению отрицательных значений ψ_1 с ростом концентрации и, согласно уравнению (221), к снижению перенапряжения [7].

Щелочные растворы. При обсуждении опытных данных в § 5 указывалось на то, что кинетические закономерности процесса выделения водорода в щелочных растворах отличаются от закономерностей, наблюдаемых в кислых. Отсюда естественно предположить, что в щелочной среде имеет место механизм реакции, отличный от механизма, рассмотренного выше.

Действительно, если бы изложенные закономерности сохранялись бы и в области высоких pH, то при переходе от нормальной кислоты (pH = 0) к нормальной щелочи (pH = 14) перенапряжение вследствие уменьшения концентрации ионов водорода должно было бы увеличиться на 14×58 *мв* = = 0,81 *в*. Такой сильный сдвиг катодного потенциала в отрицательную сторону обусловливает, однако, возможность протекания на поверхности электрода других электродных реакций.

Одной из реакций, которая делается возможной в этих условиях, является реакция выделения водорода за счет присоединения электрона к молекуле воды

$$H_2O + e \longrightarrow OH^- + H_{адс}. \qquad (B)$$

Эта реакция энергетически значительно менее выгодна, чем реакция разряда ионов гидроксония, но при переходе к щелочным растворам, в которых концентрация последних крайне мала, она начинает играть преобладающую роль в общем процессе катодного выделения водорода.

Согласно теории замедленного разряда, скорость реакции (B) определяется уравнением

$$i = k [H_2O] e^{-\frac{\alpha F (\varphi - \psi_1)}{RT}}, \qquad (225)$$

которое напоминает уравнение (217а) для разряда ионов водорода. Основное различие в кинетике этих двух процессов состоит в том, что в одной из них участвует положительно заряженный ион водорода, в другом — нейтральная молекула воды, поверхностная концентрация которой не за-

висит от потенциала электрода или от ψ_1-потенциала; за исключением очень концентрированных растворов, она также не зависит заметно от состава раствора.

Из уравнения (225) можно вывести уравнение для потенциала электрода

$$\varphi = a' + \psi_1 - \frac{RT}{\alpha F} \ln i. \qquad (226)$$

В щелочных растворах удобнее выражать потенциал равновесного водородного электрода не в зависимости от концентрации водородных ионов, а в зависимости от концентрации ионов гидроксила

$$\varphi_p = \varphi_B^0 - \frac{RT}{F} \ln [OH^-].$$

Выражение для перенапряжения выделения водорода в щелочных растворах принимает, следовательно, вид

$$\eta = a - \psi_1 - \frac{RT}{F} \ln [OH^-] + \frac{RT}{\alpha F} \ln i. \qquad (227)$$

Из уравнений (226) и (227) следует, что с увеличением концентрации щелочи или pH раствора при постоянном значении ψ_1-потенциала (т. е. постоянной общей концентрации электролита) катодный потенциал не меняется, а перенапряжение уменьшается вследствие сдвига равновесного потенциала в отрицательную сторону. Независимость катодного потенциала от pH является следствием того, что в щелочных растворах в замедленной стадии электрохимического процесса в качестве реагирующих веществ не участвуют ни ионы водорода, ни ионы гидроксила.

Имеющиеся в настоящее время не очень многочисленные опытные данные подтверждают приведенный вывод. Как видно из рис. 75, на ртутном электроде при постоянной общей концентрации электролита перенапряжение в кислых растворах растет с увеличением pH. В нейтральных растворах перенапряжение достигает максимального значения и при дальнейшем увеличении pH опять уменьшается. Примерно такая же зависимость наблюдается, как это было показано С. Д. Левиной и П. Д. Луковцевым[13], в определенном интервале концентрации щелочи и на никелевом электроде. Это может служить доказательством правильности сделанного предположения, что в щелочных растворах выделение водорода происходит из молекул воды.

В растворах чистой щелочи, не содержащей посторонних солей, величина ψ_1 меняется с концентрацией щелочи по уравнению $\psi_1 = B + \frac{RT}{F} \ln [OH^-]$, аналогичному уравнению (222). Отсюда вытекает, что с ростом pH на единицу перенапряжение должно уменьшаться не на 58, а на 116 *мв*. Этот вывод также подтверждается опытными данными для ртутного электрода [8]. Необходимо, однако, отметить, что для некоторых электродов, например, платинового, в щелочных растворах не наблюдается зависимости перенапряжения от концентрации щелочи, вытекающей из уравнения (227), хотя на основании других данных нужно считать, что и в этом случае стадией, определяющей кинетику разряда в целом, является стадия разряда.

В связи с вопросом о зависимости величины перенапряжения от кислотности и щелочности раствора, необходимо упомянуть о теории водородного перенапряжения Эйринга, Глесстона и их сотрудников [54], получившей широкое распространение в американской и английской литературе. Принимая замедленность стадии разряда, указанные авторы применили к расчету скорости реакции разряда кинетическую теорию

переходного состояния [55]. Стремясь объяснить неправильные данные Боудена о независимости перенапряжения от pH в буферных растворах, они предположили, что разряду в кислых растворах подвергаются не ионы H_3O^+, а молекулы воды. Вывод этот, однако, ошибочен [56], так как предположение о разряде молекулы воды приводит, как это было показано выше, к независимости электродного потенциала, а не перенапряжения от pH раствора (см. уравнения (226) и (227)). Впоследствии эта теория неоднократно видоизменялась. Так, с целью устранения указанной ошибки в нее было введено представление о делении полного скачка потенциала на две части, из которых одна определяет поверхностную концентрацию водородных ионов, другая—энергию активации разряда. Позже, в связи с появлением более точных опытных данных о зависимости перенапряжения от pH, допущение о выделении водорода из молекул воды было заменено допущением о разряде ионов H_3O^+ [57] в кислых растворах. Таким образом, эта теория постепенно преобразовывалась и в конце концов превратилась в основном в воспроизведение физической картины и уравнений теории замедленного разряда, сформулированной много раньше советскими электрохимиками, отличаясь от последней лишь произвольностью допущений о строении двойного электрического слоя, которые делаются американскими авторами.

Растворы, содержащие поверхностно-активные ионы и молекулы. При правильном учете строения поверхностного слоя теория замедленного разряда позволяет объяснить влияние поверхностно-активных ионов или молекул на величину водородного перенапряжения.

Специфическая адсорбция ионов приводит к существенным изменениям структуры двойного электрического слоя на поверхности электрода и тем самым к изменению величины ψ_1-потенциала.

Поверхностно-активные ионы адсорбируются в слое раствора, непосредственно прилегающем к поверхности электрода; в соответствии с этим ψ_1-потенциал сдвигается в положительную сторону, если они заряжены положительно, или в отрицательную, если они заряжены отрицательно. В некоторых случаях величина ψ_1 может менять свой знак (перезарядка поверхности, см. введение).

Сдвиг потенциала в отрицательную сторону приводит к увеличению поверхностной концентрации водородных ионов и, согласно уравнению (217*а*), к увеличению плотности тока. Отсюда вытекает, что при адсорбции поверхностно-активных анионов перенапряжение водорода в кислых растворах должно уменьшаться. Адсорбция поверхностно-активных катионов, наоборот, увеличивает перенапряжение (уравнение 221) [30].

Эти выводы из теории соответствуют тем экспериментальным результатам, которые изложены в § 5. Изменение ψ_1-потенциала при адсорбции поверхностно-активных веществ в растворах различного состава может быть определено посредством электрокапиллярных измерений из сдвига потенциала точки нулевого заряда. Сопоставление этих данных с изменением величины перенапряжения водорода показывает, что последнее, по крайней мере качественно, соответствует изменению ψ_1-потенциала. Отсутствие полного количественного согласия объясняется частично тем, что измерения перенапряжения и измерения максимума электрокапиллярной кривой обычно проводятся в разных областях значений потенциала электрода. Нужно также заметить, что ψ_1-потенциалы в присутствии поверхностно-активных анионов по своим абсолютным значениям весьма велики, достигая, например, 0,3 *в*. В этих условиях рассчитанные по уравнению Больцмана (215*а*) поверхностные концентрации могут далеко превзойти пределы применимости законов разбавленных растворов, и в это уравнение

нужно обязательно ввести вместо концентраций активности, что приводит к некоторому осложнению теории, но не меняет качественной картины.

Адсорбция ионов и вызванные ею изменения ψ_1-потенциала и величины перенапряжения зависят от потенциала электрода. В случае адсорбции анионов можно ожидать появления двух ветвей на кривой перенапряжения, как это изображено на рис. 70 и 80. Нижняя ветвь наблюдается в области адсорбции анионов, обусловливающей появление больших отрицательных значений ψ_1. При увеличении плотности тока и сдвиге потенциала электрода в отрицательную сторону происходит десорбция анионов, ψ_1 возрастает и величина η приобретает нормальное значение. При не слишком сильно выраженной специфической адсорбируемости резкое изменение величины адсорбции ионов происходит вблизи потенциала нулевого заряда. Действительно, как нашел Я. М. Колотыркин [6], для таких металлов, как свинец, кадмий и таллий, нулевые точки которых расположены в области сильно отрицательных потенциалов (см. введение, табл. 1), наблюдаются, как правило, две ветви на кривой водородного перенапряжения с переходом вблизи потенциала нулевого заряда. В концентрированных растворах кислот десорбция анионов с поверхности ртутного электрода происходит постепенно с увеличением отрицательного потенциала и вместо двух ветвей в ряде случаев наблюдается повышение наклона кривой перенапряжения (рис. 77).

Представляет интерес различие, которого следует ожидать при адсорбции поверхностно-активных ионов в кислых и в щелочных растворах. Это различие связано с тем, что величина ψ_1 входит в уравнения перенапряжения для кислых и для щелочных растворов с разным знаком (уравнения (221) и (227)). Если адсорбция поверхностно-активных катионов в кислых растворах увеличивает перенапряжение, то в щелочных растворах можно ожидать снижения перенапряжения при адсорбции этих же катионов. Такой вывод, предсказанный теорией, действительно удалось наблюдать на опыте[8].

Как показывает опыт, при адсорбции более простых органических молекул, как, например, спиртов или кислот жирного ряда, наблюдается повышение перенапряжения [61, 29]. Последнее может быть связано с затруднением подхода гидратированного протона к поверхности электрода, создаваемым слоем адсорбированных молекул, и с ослаблением действия электрического поля на энергию активации разряда вследствие увеличения толщины двойного слоя. Действительно, адсорбирующиеся органические молекулы, как это видно по понижению емкости электрода, отодвигают ионы двойного слоя от поверхности электрода, что должно затруднять процесс разряда. Повышение перенапряжения при адсорбции больших органических катионов связано также не только с повышением ψ_1-потенциала, но и с экранированием поверхности электрода.

При достижении отрицательных значений потенциалов, при которых наступает десорбция адсорбированных органических молекул, эффект повышения перенапряжения, естественно, исчезает.

При рассмотрении вопроса о влиянии поверхностно-активных органических веществ на величину перенапряжения не нужно, однако, забывать, что изложенная простая теория не может описать влияния всех факторов на кинетику электрохимического процесса выделения водорода. Если адсорбируется сложная молекула, то ее взаимодействие с разряжаемым ионом нельзя свести только к изменению электрической энергии иона в двойном слое.

Так, в тех случаях, когда адсорбируется катион, который может отщеплять ион водорода, т. е. имеет состав BH^+, где B—молекула слабого

основания, появляется возможность нового механизма разряда иона водорода: $BH^+ + e \rightarrow B + H_{адс}$, $B + H^+ \rightarrow BH^+$, что может привести к снижению перенапряжения. Этим, вероятно, объясняется каталитическое ускорение катодного выделения водорода, которое наблюдается в присутствии ряда органических соединений. Донорами протона могут служить также катионы NH_4^+; так как последние, однако, не обладают специфической адсорбируемостью, то действие их проявляется только при относительно высоких концентрациях.

§ 12. ЗАМЕДЛЕННЫЙ РАЗРЯД ПРИ ЗНАЧИТЕЛЬНОМ ЗАПОЛНЕНИИ ПОВЕРХНОСТИ

Изложенные выводы из теории замедленного разряда справедливы только для электродов, слабо адсорбирующих атомарный водород. При не очень малом заполнении поверхности выявляются новые факторы, влияющие на кинетические законы электрохимической реакции.

Реакция разряда водородного иона с образованием адсорбированного атома водорода

$$H^+ + e \rightarrow H_{адс} \qquad (Г)$$

протекает только на свободных участках поверхности электрода. Если поверхность однородна, скорость этой реакции пропорциональна свободной доле поверхности электрода. Обозначая заполнение поверхности атомарным водородом через θ (θ равно отношению числа занятых мест к общему количеству мест на поверхности электрода) и долю свободных мест через $(1-\theta)$, находим для скорости разряда выражение

$$i = k_1 (1-\theta) [H^+] e^{-\frac{F}{RT}[\alpha\varphi + (1-\alpha)\psi_1]} \qquad (228)$$

вместо уравнения (217а), справедливого при очень малом заполнении ($\theta \rightarrow 0$).

Как уже было указано в § 8 настоящей главы, наряду с этой реакцией и с ионизацией адсорбированных атомов водорода возможен и разряд ионов на участках, занятых адсорбированными атомами водорода; в этом случае при разряде непосредственно образуется молекулярный водород

$$H^+ + e + H_{адс} \rightarrow H_2. \qquad (Б)$$

Если предположить, что реакция (Б) требует некоторой энергии активации, зависящей от потенциала электрода так же, как и энергия активации реакции (Г), то ее скорость может быть выражена уравнением

$$i = k_2 \theta [H^+] e^{-\frac{F}{RT}[\alpha\varphi + (1-\alpha)\psi_1]}. \qquad (229)$$

Это уравнение отличается от уравнения (217а) наличием множителя θ, а также другим значением константы. Нетрудно показать, что при одновременном протекании реакций, описываемых уравнениями (228) и (229), заполнение поверхности адсорбированным водородом при возрастании катодной поляризации должно стремиться к некоторому пределу. Вывод этот относится, в частности, к ртутному электроду, для которого, как было указано выше в § 8, наиболее вероятным механизмом удаления адсорбированного водорода является удаление путем реакции (Б), а не путем соединения атомов водорода в молекулы. Однако предельная

концентрация адсорбированного водорода на поверхности электрода в этом случае настолько мала, что не может быть измерена существующими экспериментальными методами; малое значение этой концентрации объясняется тем, что энергия активации реакции (Б) значительно меньше энергии активации реакции (Г) и, следовательно, $k_2 \gg k_1$.

К интересному выводу приводит применение теории замедленного разряда в случае разряда на поверхности, заполнение которой адсорбированным водородом линейно изменяется с логарифмом равновесного давления. Если предположить, что удаление адсорбированного водорода происходит посредством рекомбинации, то суммарное перенапряжение на электроде складывается аддитивно из двух слагаемых η_1 и η_2, из коих первое определяется медленностью стадии разряда, так же как и в случае разряда на незаполненной поверхности; второе слагаемое выражает сдвиг равновесного потенциала адсорбированного водорода по сравнению с обратимым потенциалом водорода под атмосферным давлением в том же растворе. Эти выводы оказались хорошо применимыми к процессу выделения водорода на палладиевом электроде. В этом случае благодаря большой растворимости и подвижности водорода в металле равновесный потенциал адсорбированного водорода при разных степенях насыщения металла водородом может быть определен различными способами, например, непосредственно измерен на диффузионной стороне электрода из палладиевой фольги (см. § 7). Как показывает опыт, наблюдаемое в различных условиях перенапряжение на палладии действительно может быть выражено как сумма двух слагаемых, из коих одно зависит только от плотности тока и состава раствора, а другое от концентрации водорода, растворенного в металле [15].

Сдвиг равновесного потенциала адсорбированного водорода по сравнению с обратимым потенциалом водорода под атмосферным давлением в том же растворе, вообще говоря, может быть вызван как медленностью рекомбинации, так и медленностью диффузии образовавшегося молекулярного водорода в растворе. Опыт показывает, что в случае палладиевых и платиновых электродов с активной неотравленной поверхностью основное значение имеет медленность стадии диффузии; часть перенапряжения η_2 выражает в этом случае концентрационную поляризацию по растворенному молекулярному водороду и может быть выражена уравнением (178).

Если вычесть из суммарной величины перенапряжения слагаемое η_2, рассчитанное по последнему уравнению, то оставшаяся часть перенапряжения η_1 удовлетворяет соотношениям, полученным из теории замедленного разряда. Так, для платинового электрода в щелочном растворе по опытам П. И. Долина и Б. В. Эршлера между плотностью тока и величиной η_1 имеет место соотношение

$$i = 0{,}6 \cdot 10^{-3} [e^{0{,}6\eta_1 F/RT} - e^{-0{,}4\eta_1 F/RT}], \qquad (210a)$$

совпадающее с общим уравнением теории замедленного разряда (210), если принять $i^0 = 0{,}6 \cdot 10^{-3}$ и $\alpha = 0{,}6$. Соотношение (210а) применимо не только при катодной, но и при анодной поляризации во всем интервале плотностей тока, доступном измерению.

При расчете поправки на концентрационную поляризацию по молекулярному водороду в случае анодного процесса вместо уравнения (178), нужно, очевидно, использовать уравнение

$$\eta_2 = \frac{RT}{2F} \ln \left[1 - \frac{i}{(i_d)_a} \right], \qquad (178a)$$

поскольку электрохимический процесс приводит в этом случае не к обогащению, а к обеднению раствора молекулярным водородом. Для той части перенапряжения η_1 на платиновом и палладиевом электродах, которая связана с медленностью стадии разряда, характерна зависимость от состава раствора. Так, величина η_1 значительно больше в щелочных растворах, чем в кислых, а в кислых растворах в присутствии избытка индиферентного электролита увеличивается при понижении концентрации кислоты.

Как было показано выше, для объяснения явлений, наблюдающихся при выделении водорода на катодах с высоким перенапряжением и малой энергией адсорбции атомарного водорода, поверхность которых практически свободна от адсорбированного водорода, достаточно учесть замедленность стадии разряда. При переходе к катодам с более высокими значениями энергии адсорбции, скорость реакции разряда увеличивается и делается сравнимой со скоростью других стадий процесса. В этих случаях для истолкования совокупности опытных данных приходится учитывать несколько последовательных, а иногда и параллельных стадий, протекающих со сравнимыми скоростями. Это приводит к значительному усложнению картины процесса и уменьшает степень однозначности выводов, тем более что при больших заполнениях поверхности, как было разобрано ранее, характер зависимости между концентрацией адсорбированного водорода и скоростью его удаления может меняться под влиянием ряда факторов. Наконец, в случае твердых электродов с неоднородной поверхностью возможно протекание электрохимической реакции по различному механизму на различных участках поверхности электрода. В качестве примера можно указать на платиновый электрод в щелочных растворах. Выше было указано, что в щелочных растворах перенапряжение при выделении водорода на активном платиновом электроде после исправления на величину концентрационной поляризации по образующемуся молекулярному водороду подчиняется закономерностям, вытекающим из теории замедленного разряда. Отсюда следует, что скорость образования молекулярного водорода должна совпадать со скоростью перехода иона водорода в адсорбированный атом водорода или молекулы воды в адсорбированный атом и ион OH^-. Скорость процесса разряда в случае платинового электрода может быть измерена независимым путем (см. стр. 163), благодаря чему открывается возможность проверки этого вывода. Оказывается, что в 1 н. растворе HCl скорость выделения водорода, действительно, совпадает со скоростью образования адсорбированных атомов, однако в щелочных растворах первая заметно меньше последней. Противоречие это можно устранить только предположив, что на части поверхности электрода скорость выделения молекулярного водорода настолько ограничивается скоростью рекомбинации адсорбированных атомов, что соответствующие части поверхности практически не используются при выделении молекулярного водорода, посадка же адсорбированных атомов на них может происходить с достаточной скоростью. Это и приводит к указанному различию в скоростях обоих процессов. Напротив, на активных участках удаление идет беспрепятственно, и кинетика процесса в целом определяется стадией разряда.

Измерение спада перенапряжения во времени после выключения тока и наблюдения над проникновением водорода при электролизе в решетку металла приводят нас к выводу, что на электродах из никеля или железа наряду с медленностью стадии разряда необходимо также учитывать медленность стадий удаления. Вывод этот подтверждается наблюдениями над влиянием поверхностно-активных веществ на наводораживание железа

при выделении водорода на его поверхности [31]. В одних случаях введение поверхностно-активных веществ в раствор вызывает снижение количества водорода, проникающего в решетку металла, в других же случаях (например, β-нафтохинолин) наблюдается его повышение, между тем как перенапряжение во всех случаях возрастает. Такое различие в поведении различных адсорбирующихся веществ можно объяснить, если предположить, что повышение перенапряжения в первом случае вызвано замедлением стадии разряда, а во втором — замедлением стадий удаления. Задержка в удалении адсорбированного водорода ведет к повышению его концентрации на поверхности и усиливает его проникновение в глубь металла *.

Критерием для определения механизма реакции выделения водорода может служить, как это следует из § 7 и 10, величина произведения из тока обмена при равновесном потенциале i^0 на «поляризуемость» электрода w, равную отношению перенапряжения η к плотности тока i при малых η. В то время как при замедленной рекомбинации, согласно уравнению (167а), величина wi^0 должна равняться $RT/2F$, при замедленном разряде $w^0 = RT/F$. Так как металлический никель не растворяется самопроизвольно в щелочных растворах, и перенапряжение в этом случае не слишком велико, то на никеле в щелочных растворах может быть с успехом исследована область малых значений перенапряжения и величина wi^0 (см. § 3) определена с достаточной точностью. Оказывается, что в зависимости от состава раствора величина эта изменяется в пределах от 15 до 27 *мв*, что указывает на изменение природы медленной стадии. Для объяснения всех результатов, полученных в опытах с никелем в щелочных растворах, можно предположить, что, как и в случае платинового электрода в щелочных растворах, соотношение скоростей на различных участках поверхности различно. На поверхности никеля имеются участки, для которых более медленной стадией является стадия разряда, и наряду с ними такие, на которых скорость процесса определяется скоростью рекомбинации, причем обмен адсорбированным водородом между различными участками также является медленным процессом** [32].

Как видно из изложенного, картина протекания процесса выделения молекулярного водорода в случае электродов с низкими значениями перенапряжения оказывается гораздо более сложной, чем в случае электродов с высоким перенапряжением, когда достаточно было одного предположения о медленности стадии разряда, чтобы охватить всю совокупность опытных данных. Можно считать, однако, установленным, что в случае электродов с низким перенапряжением, наряду с медленностью стадии разряда, необходимо считаться и с медленностью стадий удаления молекулярного водорода.

Возможно, что существуют катоды, для которых рекомбинационная стадия является настолько медленной на всей поверхности электрода, что она полностью определяет кинетику процесса выделения водорода

---

* Н. И. Кобозев и В. В. Монбланова [58] связывают влияние поверхностно-активных веществ на проникновение водорода со снижением энергии адсорбции водорода в присутствии посторонних адсорбированных частиц. Понижение энергии адсорбции приводит, согласно теории Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова, к увеличению перенапряжения и облегчает переход атома водорода с поверхности в глубь решетки металла. По этой схеме введение поверхностно-активных веществ должно было бы во всех случаях усиливать проникновение водорода в металл при электролитическом его выделении.

** Поведение никелевого водородного электрода в щелочных растворах вблизи равновесного потенциала и при анодной поляризации осложняется еще появлением окисных пленок на его поверхности. Как это будет показано в главе VII, последние оказывают существенное влияние на величину водородного перенапряжения.

в целом; однако до сих пор это предположение еще не было доказано на опыте.

Из изложенного следует, что встречающееся в ряде работ противопоставление взглядов о медленности стадии разряда и медленности других (химических или диффузионных) стадий, как взаимно исключающих друг друга, неправильно. В зависимости от материала электродов и от условий опыта на кинетику процесса в большей степени может влиять то один, то другой фактор. Это замечание справедливо не только для реакции выделения водорода, но и для других электрохимических реакций, в которых в одних случаях замедленной является электрохимическая стадия разряда или ионизации, а в других — химические стадии.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ III

1. К тексту

1. Э. Х. Ленц, Bull. Classe phys. math. Acad. Sc. St. Pbg. **1**, 209 (1843); Э. Х. Ленц и А. С. Савельев, там же, **5**, I (1847); Э. Х. Ленц, «Избранные труды», изд. АН СССР, 361 (1950).
2. А. С. Савельев, О явлениях поляризации в гальванической цепи, Пбг. (1845).
3. А. Н. Фрумкин, Acta physicochimica URSS, **18**, 23 (1943).
4. Б. Н. Кабанов, ЖФХ, **8**, 486 (1936).
5. А. Г. Печерская и В. В. Стендер, ЖФХ, **24**, 856 (1950).
6. Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева, ЖФХ, **25**, 1355 (1951).
7. З. А. Иофа, ЖФХ, **13**, 1435 (1939); З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин, **18**, 268 (1944).
8. О. Л. Капцан и З. А. Иофа, ЖФХ, **26**, 193, 201 (1952).
9. J. Bockris a. R. Parsons, Trans. Far. Soc., **44**, 860 (1948).
10. Г. П. Майтак. «Записки Института химии», изд. АН УССР, **6**, вып. I (1939).
11. В. А. Кузнецов и З. А. Иофа, ЖФХ, **21**, 201 (1947).
12. С. А. Розенцвейг и Б. Н. Кабанов, ЖФХ, **22**, 513 (1948).
13. П. Д. Луковцев, С. Д. Левина и А. Н. Фрумкин, ЖФХ **13**, 916 (1939); П. Д. Луковцев и С. Д. Левина, ЖФХ, **21**, 599 (1947).
14. А. Муртазаев, ЖФХ, **23**, 1247 (1949).
15. А. Н. Фрумкин и Н. А. Аладжалова, ЖФХ, **18**, 493 (1944).
16. J. O'. M. Bockris a. A. Azzam, Trans. Far. Soc., **48**, 145 (1952).
17. А. К. Лоренц, ЖФХ, **24**, 835 (1950).
18. Н. Е. Хомутов, ЖФХ, **24**, 1201 (1950).
19. Я. Колотыркин и Н. Бунэ, ЖФХ, **21**, 581 (1947).
20. A. Hickling a. F. Salt, Trans. Far. Soc., **36**, 1226 (1940); **37**, 224, 319, 333, 450 (1941).
21. A. Azzam, J. O'.M. Bockris, B. Conway a. H. Rosenberg, Trans. Far. Soc., **47**, 918 (1951).
22. З. А. Иофа и К. П. Микулин, ЖФХ, **18**, 137 (1944).
23. М. И. Темкин, ЖФХ, **22**, 1081 (1948).
24. С. Д. Левина и В. А. Заринский, ЖФХ, **9**, 627 (1937); **10**, 586, (1937).
25. В. С. Багоцкий и И. Е. Яблокова, ЖФХ, **23**, 413 (1949).
26. В. С. Багоцкий, ДАН СССР, **58**, 1387 (1947).
27. З. А. Иофа и З. Б. Печковская, ДАН СССР, **59**, 265 (1948).
28. В. С. Багоцкий, ЖФХ, **22**, 1466 (1948); Н. Н. Мейман, ЖФХ, **22**, 1454 (1948).
29. Н. В. Николаева, А. Н. Фрумкин и З. А. Иофа, ЖФХ **26**, 1326 (1952).
30. З. Иофа, Б. Кабанов, Е. Кучинский и Ф. Чистяков, ЖФХ, **13**, 1105 (1939).
31. Л. Е. Сабинина и Л. А. Полонская, ЖФХ, **6**, 107 (1935); H. Fischer u H. Heiling, Z. Elektrochem., **54**, 184 (1950); Г. С. Воздвиженский, ЖПХ **20**, 1255 (1947); З. А. Иофа и Э. И. Ляховецкая, ДАН СССР, **86**, 577 (1952).
32. П. Д. Луковцев и С. Д. Левина, ЖФХ, **21**, 599 (1947).
33. Н. А. Федотов, ЖФХ, **25**, 3 (1951).

34. Г. К. Лавровская и В. В. Воеводский, ЖФХ, **25**, 1050 (1951); см. также Дж. Мак-Бэн, Сорбция газов и паров твердыми телами, ГТХИ, гл. 18, (1934).
35. Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов, Z. Elektrochem., **36**, 529 (1930).
36. М. И. Темкин, ЖФХ, **15**, 296 (1941).
37. J. Horiuti, G. Okamoto a. K. Hirota, Sc. Papers Inst. Phys.—Chem. Res. Tokyo, **29**, 223 (1936); G. Okamoto, J. Fac. Sc. Hokkaido Univ., **2**, 115 (1938).
38. Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова и С. В. Кириллова, ЖФХ, **20**, 653 (1946); Н. И. Кобозев и Ю. М. Гольдфельд, ЖФХ, **10**, 261 (1937).
39. J. Heyrovsky, Recueil Trav. Chim. Pays-Bas, **44**, 499 (1925).
40. А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа и В. С. Багоцкий, ЖФХ, **25**, 1117 (1951), **26**, вып. 12 (1952).
41. Kandler, Knorr u. Schwitzer, Z. phys. Chem. (A) **180**, 281 (1937).
42. Erdey-Grúz u. M. Volmer, Z. phys. Chem., (A) **150**, 203 (1930).
43. П. И. Долин и Б. В. Эршлер, ЖФХ, **14**, 886 (1940); П. И. Долин, Б. В. Эршлер и А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **14**, 907 (1940).
44. Р. А. Колли, ЖРФХО, Физический отдел, **10**, 177 (1878).
45. M. Le Blanc, Die elektromotorische Kräfte der Polarisation und ihre Messung mit Hilfe des Oszillographen; Halle a. S. (1910).
46. Н. А. Изгарышев, ЖРФХО, **47**, 1337 (1915); Н. А. Изгарышев и П. С. Титов, ЖРФХО, **49**, 573 (1917); Н. А. Изгарышев и С. Беркман, «Вестник Ломоносовского физико-химического общества в Москве», **2**, вып. 1, 22 (1921); Н. А. Изгарышев и Говсеева, там же, **2**, вып. 1, 14 (1921).
47. А. Н. Фрумкин, Z. phys. Chem., (A) **160**, 116 (1932).
48. J. Horiuti a. M. Polanyi, Acta physicochimica URSS, **2**, 505 (1935).
49. О. А. Есин, ЖФХ, **14**, 717 (1940).
50. Н. Д. Соколов, ДАН СССР, **61**, 87 (1948).
51. R. Gurney, Proc. Roy. Soc., A **134**, 137 (1932).
52. J. A. V. Butler, Trans. Far. Soc., **19**, 729 (1924).
53. А. Н. Фрумкин, Z. phys. Chem., (A) **164**, 121 (1933).
54. Eyring, Glasstone a. Laidler, J. chem. Phys., **7**, 1053 (1939).
55. С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд-во иностр. лит-ры (1948).
56. А. Н. Фрумкин, Acta physicochimica URSS, **12**, 481 (1940).
57. А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **24**, 244 (1950).
58. Н. И. Кобозев и В. В. Монбланова, ЖФХ, **6**, 308 (1935); **7**, 645 (1936).
59. Д. Алексеев и М. Полукаров, Z. Elektrochem., **32**, 248 (1926); М. Полукаров, «Ученые записки Молотовского университета», 3, 101 (1939); ЖПХ **21**, 611 (1948).
60. Н. И. Кобозев, ЖФХ **26**, 112, 438 (1952).
61. Л. В. Ванюкова и Б. Н. Кабанов, ЖФХ, **14**, 1620 (1940).
62. I. Pech. Coll. trav. chim. ČSR **6**, 190 (1934); R. Brdička. Coll. trav. chim. ČSR **5**, 112 (1933); **8**, 366 (1936).
63. Herasymenko u. Šlendyk, Z. phys. Chem., **149**, 123 (1930).

2. Общая

1. В. А. Заринский. Перенапряжение водорода на ртутном катоде и дзета-потенциал, ГОНТИ, 1938.
2. А. Н. Фрумкин. Влияние электролитов на водородное перенапряжение и теория замедленного разряда, ЖФХ, **24**, 244 (1950).
3. О. А. Есин. Современные теории сверхнапряжения, «Успехи химии», **2**, 493 (1933).
4. Electrode Processes. Сборник докладов; Faraday Society Discussions, **1** (1947).
5. J. N. Agar, The Kinetics of Electrode Processes, «Annual Reports on the Progress of Chemistry», Chem. Soc., Lond., **44**, 5 (1948).

Глава IV

РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ

§ 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Любую электрохимическую реакцию можно рассматривать либо как окислительную, когда реагирующие вещества отдают электроны электроду (аноду), либо как восстановительную, когда они приобретают электроны (на катоде).

В настоящей главе мы ограничимся рассмотрением реакций, исходными компонентами и продуктами которых являются растворенные вещества. В эту категорию электрохимических реакций включаются и реакции, протекающие с участием или приводящие к образованию растворенных молекул газообразных веществ, но не включаются реакции электроосаждения или растворения металлов или других твердых тел. Мы предположим, таким образом, что металлический электрод играет лишь роль передатчика электронов, и его химические изменения, если они и происходят, ограничиваются поверхностным слоем.

Реакция катодного восстановления водорода, которая была подробно рассмотрена в предыдущей главе, является типичным и одним из самых важных примеров восстановительных реакций.

Другие окислительно-восстановительные реакции изучены в меньшей степени, чем реакция выделения водорода, хотя многие среди них тоже имеют практическое значение и нередко служат основой целых отраслей промышленности. В качестве примеров можно упомянуть анодное выделение кислорода и галоидов, катодное восстановление растворенного кислорода, анодное окисление иона сульфата в ион персульфата, на котором основано промышленное производство перекиси водорода, получение хлорноватокислых и хлорнокислых солей и много других.

Число известных окислительных и восстановительных электродных реакций очень велико. Почти все металлические катионы, существующие в растворе в нескольких ступенях окисления (например, ионы железа, хрома, титана и др.), могут подвергаться окислительно-восстановительным реакциям. Ряд кислородсодержащих неорганических анионов ($Cr_2O_7^{--}$, MnO_4^-, AsO_3^{---} и др.) восстанавливается на катоде; многие

анионы, не содержащие кислорода (Cl^-, Br^-, S^{--} и др.), окисляются на аноде. Известно также большое количество реакций с участием органических веществ; довольно легко, например, восстанавливаются на катоде соединения, содержащие карбонильную группу, — альдегиды и кетоны. Анионы органических кислот окисляются на аноде с отщеплением углекислоты и образованием углеводородов; ряд непредельных органических соединений гидрируется на катоде.

Первые опыты по электролизу органических веществ были проведены в 1803 г. акад. В. В. Петровым [1]. Большое количество важных окислительных и восстановительных реакций с участием органических веществ были открыты и изучены крупнейшими русскими химиками Н. Н. Бекетовым [2] (восстановление бикарбоната до муравьиной кислоты, 1869), А. М. Бутлеровым [3] (электрсинтез бутилена, 1870) и др. Особенно необходимо отметить работы Н. А. Бунге [4] в Киеве, проводившего обширные исследования влияния разных факторов (силы тока, температуры, концентрации) на течение разных процессов анодного окисления органических веществ. Окислению органических веществ электролизом были посвящены также работы Н. Д. Зелинского, Н. А. Шилова [5] и Л. В. Писаржевского [6] (об указанных работах подробнее см. у Н. Е. Хомутова [38].

Было бы правильно дать классификацию всех известных электрохимических реакций, основанную на различии механизмов, по которым они протекают. Имеющийся в настоящее время экспериментальный материал еще не позволяет, однако, сделать такое широкое обобщение. Тем не менее для отдельных реакций можно уже наметить некоторые общие закономерности, характеризующие кинетику и механизм их протекания.

Мы в дальнейшем остановимся на явлениях, связанных главным образом с реакциями катодного восстановления. Изучение реакций анодного окисления растворенных веществ значительно осложняется из-за того, что поверхность металлического анода, как правило, окисляется (даже в случае платины), и образующаяся окисная пленка в той или иной степени влияет на ход реакции.

§ 2. ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Общепринято делить окислительно-восстановительные реакции или окислительно-восстановительные системы * на обратимые и необратимые. Обратимыми системами, как правило, называют системы, которые удовлетворяют следующим условиям:

а) при погружении инертного электрода в данный раствор на нем устанавливается определенный потенциал, не зависящий от материала и состояния поверхности электрода, а только от концентрации и природы окисленных и восстановленных компонентов реакции, в соответствии с их термодинамическими свойствами;

б) при пропускании тока через электрод, т. е. при протекании окислительной или восстановительной реакции, потенциал электрода практически не сдвигается от своего равновесного значения, пока плотность тока настолько мала, что можно не учитывать концентрационной поляризации;

* Под окислительно-восстановительной системой мы подразумеваем инертный электрод, погруженный в раствор, содержащий как восстановленные, так и окисленные компоненты реакции, например, платиновый электрод в растворе солей двух- и трехвалентного железа.

другими словами, эти реакции не обнаруживают электрохимической поляризации.

В качестве классических примеров обратимых окислительно-восстановительных систем обычно приводят системы хинон/гидрохинон, J_2/J^- или Fe^{++}/Fe^{+++} с платиновым или золотым электродом. К их числу принадлежит также обратимый водородный электрод, т. е. система H^+/H_2 с электродом из платинированной платины.

Известен целый ряд необратимых систем, не удовлетворяющих указанным выше условиям. Так, например, альдегиды относительно легко восстанавливаются на катоде или окисляются на аноде до соответствующих спиртов или кислот. Если, однако, погрузить платиновый электрод или инертный электрод из другого металла в смесь альдегида со спиртом, то устанавливающийся на нем потенциал зависит от материала и состояния электрода и не может рассматриваться как термодинамически равновесный окислительно-восстановительный потенциал системы альдегид/спирт. Так же ведет себя кислородный электрод: если погрузить платиновый электрод в водный раствор, насыщенный газообразным кислородом, то равновесный кислородный потенциал на нем не устанавливается.

Всякое протекание электрохимической реакции с измеримой скоростью, т. е. всякое пропускание тока через электрод, вызывает некоторое нарушение термодинамического равновесия и вместе с этим должно вызывать некоторый сдвиг электродного потенциала. Различные окислительно-восстановительные системы отличаются степенью необратимости. Некоторой характеристикой степени необратимости реакции может служить величина перенапряжения, причем так как последнее зависит от плотности тока, то сравнивать его для разных реакций необходимо при одной и той же плотности тока. Реакции с малой величиной энергии активации протекают с достаточно большой скоростью, и перенапряжение для них при небольших плотностях тока может быть меньше предела чувствительности метода, применяемого для измерения электродного потенциала; поэтому может казаться, что протекание электрохимической реакции не нарушает равновесия. При больших плотностях тока в этих случаях на первый план выступает концентрационная поляризация. Однако и для таких классических обратимых систем, как Fe^{++}/Fe^{+++} или I_2/I^-, можно доказать, что поляризация при пропускании тока имеет не только концентрационный характер и что, следовательно, собственно электрохимический процесс протекает с измеримой скоростью[7]. Сильно необратимые реакции связаны даже при небольших силах тока со значительным перенапряжением, достигающим значения в 1 *в* и больше.

Часто условно называют обратимыми такие реакции, перенапряжение которых значительно меньше сдвига электродного потенциала, вызванного концентрационной поляризацией при обычном режиме перемешивания.

Другим критерием обратимости реакций может служить величина тока обмена при равновесном потенциале данной окислительно-восстановительной системы. Обратимость процесса тем больше, чем больше величина тока обмена. Ток обмена практически необратимых реакций неизмеримо мал. От величины тока обмена зависит выполнимость условия а). Для того чтобы инертный электрод принял значение равновесного потенциала некоторой окислительно-восстановительной системы, необходимо, чтобы ток обмена данной системы существенно превышал токи обмена посторонних электрохимических реакций, могущих протекать на том же электроде, например, связанных с присутствием следов кислорода в растворе.

С вопросом о степени необратимости разных окислительно-восстановительных реакций тесно связан вопрос об электрохимической восстанавливаемости или окисляемости. Ряд веществ трудно восстанавливается электрохимическим путем. Примером могут служить насыщенные монокарбоновые кислоты, например, уксусная. При поляризации электрода в растворе уксусной кислоты до сильно отрицательного потенциала (например, при снятии полярографических кривых при помощи капельного ртутного электрода) не наблюдается реакций ее восстановления до уксусного альдегида или этилового спирта, хотя термодинамически процесс восстановления вполне возможен. Это означает, что реакция восстановления уксусной кислоты связана с такой большой величиной перенапряжения, что она начинала бы протекать с измеримой скоростью только при потенциалах более отрицательных, чем потенциал выделения водорода.

Важно отметить, что скорость протекания окислительно-восстановительной реакции зависит не только от природы ее компонентов или от типа реакции, но в очень сильной степени также от материала электрода. Это уже было ясно видно при рассмотрении реакции катодного выделения водорода, которая протекает на платинированном платиновом электроде в условиях, близких к обратимым, а на других металлах—с большей или меньшей задержкой.

Примером влияния природы металла электрода может также служить процесс электровосстановления азотной кислоты и ее солей; на катодах из различных металлов получаются различные соединения и с различным выходом по току.

Влияние материала катода на течение процесса электролитического восстановления органических веществ было изучено в работах С. А. Фокина (1906) [8]. С. А. Фокин показал, что процесс катодного восстановления олеиновой кислоты и других непредельных органических соединений протекает легче всего на металлах платиновой группы, а также на никеле и кобальте, т. е. как раз на тех металлах, которые являются лучшими катализаторами при гидрировании этих же соединений газообразным водородом, обладают максимальной адсорбционной способностью по отношению к атомарному водороду и низкими значениями водородного перенапряжения. В других случаях, однако, не наблюдается такого параллелизма между величиной водородного перенапряжения на металлах и поведением их при других реакциях электровосстановления. В то время как восстановление олеиновой кислоты идет легче на электродах из каталитически-активных металлов с низким перенапряжением водорода, другие реакции электровосстановления можно осуществить только на катодах с высоким перенапряжением. Так, например, как было показано Н. А. Изгарышевым и А. А. Петровой [9], реакция восстановления нитрометана в метилгидроксиламин или в метиламин протекает хорошо на свинцовом или оловянном электродах, т. е. на металлах, отличающихся высоким значением перенапряжения водорода. Л. И. Антропов [10] отметил, как общее правило, что электровосстановление ненасыщенных органических соединений с двойной связью идет легче на каталитически активных металлах, в то время как электровосстановление кислородсодержащих полярных соединений (например, альдегидов, кетонов и др.) протекает легче на металлах с высоким перенапряжением.

Как было показано в предыдущей главе, замедление реакции разряда иона водорода при переходе от металлов с низким перенапряжением к металлам с высоким перенапряжением связано с уменьшением энергии адсорбции атома водорода на металле. Предположим, что энергия

адсорбции частицы, образующейся при элементарном акте электровосстановления какого-либо органического соединения, меньше или иначе зависит от природы металла, чем энергия адсорбции атома водорода. Тогда при переходе к металлам с высоким водородным перенапряжением соответствующая реакция восстановления при заданном потенциале не будет замедляться в такой мере, как реакция выделения водорода или даже совсем не будет замедляться. С другой стороны, на катодах с высоким водородным перенапряжением благодаря задержке выделения водорода можно создать гораздо более отрицательные потенциалы, чем на катодах с низким перенапряжением. Это делает возможным значительное повышение скорости интересующей нас реакции. Таким образом, в рассматриваемом случае реакция электровосстановления должна действительно легче протекать на катодах с высоким перенапряжением водорода. Подобным же образом высокое перенапряжение выделения кислорода во многих случаях облегчает протекание других окислительных реакций на аноде. Наибольшим перенапряжением при выделении кислорода обладает платина (в кислых, а также щелочных растворах), меньшим—свинец, который покрывается, например, в сернокислой среде пленкой из PbO_2, еще меньшим—железо и никель (в щелочных растворах), а также графит. Реакции, требующие для своего протекания высокого анодного потенциала, можно проводить лишь на платиновом аноде (например, получение персульфатов или перхлоратов), в то время как хлораты, получение которых требует меньшего окислительного потенциала, можно получать на графитовых анодах.

В зависимости от величины анодного потенциала можно получать различные органические вещества из одного и того же исходного продукта, например, при окислении этилового спирта на гладкой платине получается уксусная кислота, а на платинированной платине—ацетальдегид.

Влияние природы электрода на протекание электрохимического процесса может быть в отдельных случаях связано с образованием промежуточных соединений реагирующего вещества с металлом электрода. Например, восстановление соединений ацетиленового ряда легко происходит на медном и серебряном электродах, с материалами которых они, повидимому, дают неустойчивые химические соединения.

На степень необратимости разных восстановительных и окислительных реакций влияет также ряд внешних условий, прежде всего температура. Как правило, для всех реакций повышение температуры снижает величину перенапряжения и степень необратимости реакции и приближает систему к равновесному состоянию.

§ 3. СТУПЕНЧАТОЕ ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ. ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ

На примере реакции восстановления иона водорода мы познакомились с реакцией, в ходе которой реагирующая частица (ион водорода) присоединяет один электрон. В результате этой реакции образуется валентно ненасыщенная частица—адсорбированный атом водорода, который при последующих химических реакциях соединяется с другим атомом с образованием молекулы водорода. И в других случаях присоединение одного электрона к устойчивой молекуле или иону может дать частицу, содержащую нечетное число электронов, т. е. по крайней мере один неспаренный электрон во внешней электронной оболочке. Вследствие этого получающаяся частица (атом или свободный радикал), как правило, обладает повышенной реакционной способностью и вступает в дальнейшую

реакцию либо путем присоединения второго электрона, либо путем соединения со второй одинаковой частицей (реакция димеризации). В обоих этих случаях образуется соединение, содержащее четное число валентных электронов и являющееся устойчивым.

Примерами реакций, сводящихся к присоединению или отдаче лишь одного электрона с образованием устойчивых продуктов, являются реакции восстановления или окисления ионов металлов, существующих в растворе в нескольких ступенях окисления, как, например,

$$Fe^{+++} + e \rightarrow Fe^{++}$$

$$MnO_4^- + e \rightarrow MnO_4^{--}.$$

В качестве примера реакций, протекающих путем димеризации первично получающихся атомов или свободных радикалов, помимо реакции выделения водорода или аналогичной реакции выделения хлора, можно указать на реакцию окисления цистеина в цистин

$$2RSH \rightarrow RS - SR + 2e + 2H^+,$$ где R означает $HOOC - \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}} - CH_2 -$

или на реакцию образования пинаконов при восстановлении альдегидов.

Большинство окислительно-восстановительных реакций неорганических или органических веществ протекает, однако, с суммарным участием по крайней мере двух электронов на одну реагирующую частицу. В качестве примеров можно привести реакцию восстановления хинона в гидрохинон

$$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow C_6H_4(OH)_2$$

или реакцию восстановления кислорода в перекись водорода

$$O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O_2.$$

Реакции, которые протекают с суммарным участием больше чем двух электронов, часто можно разбить на отдельные ступени, в каждой из которых участвуют два электрона. Так, реакция восстановления органических нитросоединений до соответствующих аминов требует участия шести электронов:

$$RNO_2 + 6H^+ + 6e \rightarrow RNH_2 + 2H_2O.$$

Варьируя условия опыта, можно изолировать отдельные промежуточные стадии этой реакции и получающиеся в них промежуточные вещества:

$$RNO_2 \xrightarrow{+2e} RNO \xrightarrow{+2e} RNHOH \xrightarrow{+2e} RNH_2.$$

Для выяснения механизма восстановительной (или окислительной) реакции важно знать физические и химические свойства получающихся в ней промежуточных продуктов и свободных радикалов. В первую очередь интересно выяснить вопрос об их термодинамической и кинетической устойчивости.

Термодинамическая устойчивость промежуточных продуктов означает, что по крайней мере в некоторой области потенциалов они могут существовать в измеримых концентрациях в равновесии с исходными и конечными продуктами реакции. Вопрос о термодинамической устойчивости промежуточных продуктов можно уяснить себе на примере восстановления ионов трехвалентного железа до металлического железа или ионов двухвалентной меди до металлической меди.

Нормальный окислительно-восстановительный потенциал системы Fe^{++}/Fe^{+++} равен $+0{,}77$ *в* (н. в. э.). При потенциалах более отрицательных, чем это значение, равновесная концентрация ионов двухвалентного железа превышает концентрацию ионов трехвалентного; например, при потенциале 0,65 *в* отношение $\frac{[Fe^{++}]}{[Fe^{+++}]}$ равно 100, при более отрицательном потенциале оно еще больше. Нормальный электродный потенциал системы Fe/Fe^{++} равен $-0{,}44$ *в*. Поэтому в присутствии металлического железа ионы Fe^{+++} неустойчивы и восстанавливаются до ионов Fe^{++}. Ионы двухвалентного железа, в свою очередь, устойчивы и не претерпевают никаких изменений (окисления до Fe^{+++} или восстановления до металлического железа) в широком интервале потенциалов от области равновесного потенциала системы Fe^{++}/Fe^{+++} до области равновесного потенциала системы Fe/Fe^{++}. Таким образом, при восстановлении трехвалентного железа ионы Fe^{++} могут накопляться как устойчивый промежуточный продукт до значительных концентраций; лишь при потенциалах, более отрицательных, чем равновесный потенциал Fe/Fe^{++}, они восстанавливаются дальше до металлического железа.

Иное положение мы имеем в системе $Cu^{++}/Cu^{+}/Cu$. В присутствии металлической меди низшая ступень окисления меди Cu^{+} в растворе является неустойчивой. Действительно, восстановление ионов двухвалентной меди до одновалентного состояния должно было бы происходить вблизи нормального электродного потенциала системы Cu^{++}/Cu^{+}, равного 0,16 *в* (н.в.э.); но так как этот потенциал значительно отрицательнее потенциала Cu/Cu^{+} (0,52 *в*), то ионы одновалентной меди могут существовать вблизи электрода лишь в ничтожной концентрации. Таким образом, вследствие малой термодинамической устойчивости ионов Cu^{+} они не могут накопляться в растворе в измеримых количествах при восстановлении двухвалентной меди до металлической меди. С этим, в частности, тесно связано известное свойство солей одновалентной меди самопроизвольно распадаться в растворе на соли двухвалентной меди и на металлическую медь

$$Cu_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + Cu.$$

Резюмируя изложенное, можно сказать, что промежуточные продукты реакций восстановления или окисления являются термодинамически устойчивыми в том случае, если равновесный окислительно-восстановительный потенциал системы окисленный компонент—промежуточный продукт имеет более положительное значение, чем для системы промежуточный продукт—восстановленный компонент. При полярографическом анализе растворов таких веществ образуются две разделенные полярографические волны (или большее количество волн при наличии большого числа промежуточных ступеней восстановления). Наоборот, при полярографическом анализе раствора, содержащего окислитель типа Cu^{++}, на полярограмме можно регистрировать только одну волну, соответствующую суммарному процессу $Cu^{++} + 2e \longrightarrow Cu$. Однако, если ввести в раствор вещество, повышающее устойчивость одновалентной меди, образуя с ней комплексы, например, аммиак или ионы хлора, то одновалентная медь получает возможность накопляться до измеримой концентрации и полярографическая волна иона Cu^{++} распадается на две волны.

Мы рассмотрели здесь термодинамические условия устойчивости промежуточных продуктов реакций электровосстановления. Нередко наблюдается, однако, образование и накопление до измеримых концентраций термодинамически неустойчивых продуктов восстановления. Так, при восстановлении растворенного молекулярного кислорода до воды в качестве

промежуточного продукта на ряде электродов образуется перекись водорода. Нормальный потенциал системы O_2/H_2O_2 в кислой среде равен 0,682 *в*, потенциал системы H_2O_2 / H_2O равен 1,77 *в*, т. е. потенциал восстановления вещества с более низкой степенью окисления (перекиси водорода) значительно более положителен. Тем не менее при полярографическом определении кислорода обнаруживаются две волны, из которых первая обусловлена восстановлением кислорода в перекись водорода, вторая восстановлением перекиси в воду. Причиной возникновения промежуточной ступени является то, что обе реакции (восстановления кислорода и восстановления перекиси водорода) являются сильно необратимыми и протекают только при значительном перенапряжении. Перенапряжение второй стадии (восстановление перекиси водорода в воду) значительно больше, чем перенапряжение первой стадии; вследствие этого восстановление перекиси водорода в воду происходит при более отрицательном потенциале, чем восстановление кислорода, хотя равновесный потенциал системы во второй стадии процесса более положителен. Накопление перекиси до концентрации, превышающей термодинамически равновесную концентрацию, происходит, таким образом, вследствие кинетической задержки процесса дальнейшего восстановления перекиси. Возникновение термодинамически неустойчивых промежуточных продуктов восстановления наблюдается и в других случаях.

Реакция восстановления кислорода до воды является примером сложной четырехэлектронной реакции, которую в результате действия кинетических факторов удается разбить на две более простые, двухэлектронные стадии. Значительный интерес представляет вопрос о возможности дальнейшего расчленения двухэлектронных процессов на отдельные стадии и об обнаружении промежуточных продуктов, получающихся в результате присоединения или отдачи одного электрона. Повидимому, одноэлектронные промежуточные продукты образуются в ходе многих сложных восстановительных или окислительных реакций (хотя их не всегда удается обнаружить), т. е. в каждой элементарной электрохимической стадии происходит, как правило, переход только одного электрона, а не двух или больше электронов одновременно.

Выше приводилась реакция восстановления хинона в гидрохинон в качестве типичного примера реакции электровосстановления с присоединением двух электронов. Однако при химическом восстановлении некоторых более сложных хинонов было обнаружено промежуточное образование продуктов присоединения одного электрона, так называемых «семихинонов», обладающих многими свойствами свободных радикалов [11].

Еще в 1870 г. профессор Киевского университета Н. А. Бунге [4] указал на возможность образования при электролизе растворов органических соединений промежуточных неустойчивых продуктов, превращающихся затем путем димеризации или иных реакций в стабильные продукты электролиза. Одноэлектронные промежуточные продукты валентно ненасыщены и их термодинамическая и кинетическая устойчивость невелика. В ходе реакции они поэтому не накопляются в значительных количествах и во многих случаях участвуют в реакции лишь в адсорбированном состоянии на поверхности электрода, как, например, при катодном выделении молекулярного водорода. В целом вопрос о переходе валентно-ненасыщенных промежуточных продуктов—радикалов или атомов—в объем раствора еще недостаточно изучен. Известны случаи, когда такой переход, повидимому, имеет место, хотя и в незначительной степени Появление в растворе валентно-ненасыщенных радикалов может быть, обнаружено, если они вызывают протекание цепной химической реакции. Особенно пригодны для этой цели реакции полимеризации непредельных

соединений, которые легко инициируются валентно-ненасыщенными частицами. Этот метод обнаружения свободных радикалов применим и к электрохимическим реакциям. Так, при электровосстановлении акриловой кислоты $CH_2=CH—COOH$ или ее эфиров наблюдается полимеризация растворенного непредельного соединения, которую можно объяснить, предполагая, что промежуточный продукт электровосстановления, например, радикал—$CH_2—CH_2—COOH$, переходя в очень малых количествах в раствор, инициирует реакцию полимеризации [12].

Радикалы, образующиеся в качестве промежуточных продуктов при восстановлении более сложных органических соединений, могут быть относительно устойчивыми и, соответственно, заметно накапливаться в некотором интервале потенциалов. Полярографическая волна, характеризующая общий двухэлектронный процесс, распадается в этих случаях на две отдельные волны одинаковой высоты.

§ 4. КИНЕТИКА ОТДЕЛЬНЫХ СТАДИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА. РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ ИЛИ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

На примере реакции выделения водорода было показано, что общая скорость электрохимической реакции зависит от скоростей отдельных промежуточных стадий; в частности, если скорость, или, вернее, константа скорости одной из стадий намного меньше скорости остальных, и если отсутствуют параллельные стадии, то общая скорость всей реакции определяется скоростью только этой замедленной стадии.

В дальнейшем мы рассмотрим в основном самые простые случаи кинетики восстановительных или окислительных реакций, когда лимитирующей является только одна стадия. В этом случае кинетические закономерности общей реакции могут быть выведены из кинетики замедленной стадии.

В случае обратимых окислительно-восстановительных систем, как например, хинон/гидрохинон, медленной стадией является, как это следует из вышеприведенных рассуждений, диффузия реагирующего вещества к поверхности электрода или диффузия продуктов реакции от поверхности в середину раствора. Наблюдаемые в этих случаях закономерности принципиально ничем не отличаются от разобранных нами ранее и мы не будем здесь на них останавливаться.

В главе, посвященной реакции катодного выделения водорода, было показано, что для ряда металлов замедленной стадией, лимитирующей кинетику всего процесса, является электрохимическая стадия разряда гидратированного иона водорода.

В связи с этим, естественно, возникает вопрос о том, насколько электрохимический акт присоединения или отдачи электрона может быть лимитирующим и в других восстановительных или окислительных реакциях. Необходимо отметить, что в более старых работах по электрохимической кинетике такая возможная причина замедленности реакций обычно не рассматривалась; все наблюдаемые опытным путем поляризационные явления сводились к возможной задержке химических реакций, т. е. стадий, протекающих без участия электронов. При истолковании кинетики электрохимических превращений неоднократно высказывалось предположение, согласно которому сама электрохимическая реакция, приводящая к образованию некоторого активного промежуточного продукта, протекает быстро и является обратимой; замедленной же стадией является химическое превращение неустойчивого промежуточного продукта в устой-

чивый конечный продукт реакции без участия зарядов, например, путем полимеризации. В этом случае потенциал электрода определяется по формулам для равновесного потенциала концентрациями исходных веществ и промежуточных продуктов подобно тому, как это делается в рекомбинационной теории водородного перенапряжения. Кинетика всего процесса определяется закономерностью превращения промежуточного продукта в конечный продукт реакции.

В последнее время, на основании результатов опытного изучения кинетики электрохимических реакций, было доказано, что ряд важных реакций восстановления или окисления неорганических или органических веществ лимитируется электрохимической стадией, т. е. стадией присоединения электрона к молекуле восстанавливаемого вещества, или отдачи электрона электроду молекулой окисляемого вещества. С некоторыми такими реакциями мы познакомимся в следующих параграфах.

Многочисленные реакции восстановления органических и неорганических веществ протекают с участием электронов и ионов водорода.

В этих случаях, наряду с рассмотренной схемой, согласно которой электрон присоединяется первично к реагирующей молекуле (которая после или одновременно с присоединением электрона взаимодействует с ионом водорода), возможен также механизм протекания процесса, при котором электрон присоединяется сначала к иону водорода с образованием атома водорода (разряд иона водорода), образовавшийся же атом, будучи сильным восстановителем, затем реагирует с молекулой восстанавливающегося вещества и восстанавливает ее:

$$H^+ + e \rightarrow H$$
$$R + H \rightarrow RH \xrightarrow{+H} RH_2.$$

Представление об участии атомарного водорода в качестве промежуточного продукта в реакциях катодного восстановления получило широкое распространение в электрохимической литературе. Согласно этим воззрениям первичной стадией всякой электрохимической реакции восстановления считалось восстановление иона водорода в атомарное или какое-то другое активное состояние (водород in statu nascendi—в момент выделения), с последующим его химическим взаимодействием с восстанавливаемым веществом. Так, Ферстер писал в 1923 г. [39]: «Электролитическое восстановление состоит в том, что атомы водорода, образующиеся при разряде ионов водорода на катоде, вместо того, чтобы вступить во взаимодействие друг с другом с образованием молекул, вступают в реакцию с окислителями, находящимися в растворе, и восстанавливают их. Мы будем считать поэтому водород единственным носителем восстановительного действия». Н. И. Кобозев и его сотрудники принимают, что протекание реакций электровосстановления невозможно без участия какой-то формы активного водорода (атомарного или молекулярно-возбужденного) [13].

Однако участие свободного (т. е. не адсорбированного) атомарного водорода в реакциях восстановления мало вероятно по тем же причинам, как и его участие в процессе выделения водорода, а именно, запас свободной энергии атомарного водорода слишком велик для того, чтобы позволить накопление его в концентрациях, достаточных для обеспечения измеримой скорости реакции. Напротив, весьма вероятно, что во многих случаях в реакциях восстановления, которые хорошо идут на электродах, сильно адсорбирующих водород, действительно, принимает участие адсорбированный атомарный водород. Такой водород, как было указано во введении, по своим свойствам, однако, сильно отличается от свободного атомарного водорода. По Л. И. Антропову, реакции восстановления соедине-

ний на катодах с высоким перенапряжением происходят путем присоединения ионов водорода и электронов, в то время как в реакциях восстановления соединений с отдельными двойными связями на платиновых и никелевых катодах участвуют адсорбированные атомы водорода [10].

Представление об обязательном участии промежуточного активного продукта в электрохимическом процессе высказывалось также неоднократно по отношению к реакциям анодного окисления. Согласно теории, развитой английскими электрохимиками Глесстоном и Хиклингом [14], первичной стадией всех окислительных реакций является разряд ионов гидроксила на аноде с образованием свободного радикала гидроксила OH. Этот свободный гидроксил, обладая подобно атомарному водороду повышенной реакционной способностью, димеризуется с образованием молекул перекиси водорода, которые затем вступают в химическое взаимодействие с окисляемым веществом. Согласно этим воззрениям, реакция окисления иона гипосульфита до иона тетратионата происходит, например, следующим путем:

первичная реакция $2OH^- \rightarrow 2OH + 2e$ (А)

$2OH \rightarrow H_2O_2$ (Б)

вторичная реакция $H_2O_2 + 2S_2O_3^{--} \rightarrow S_4O_6^{--} + 2OH^-$. (В)

Изложенный механизм окислительных реакций неоднократно оспаривался в литературе [15] и является мало вероятным. Действительно, перекись водорода при анодной поляризации электродов, т. е. при протекании окислительных процессов на обычных электродах, непосредственно не получается *. С другой стороны, известно большое количество окислительных реакций, которые хорошо идут электрохимическим путем, но которые не идут при химическом воздействии прибавляемой в раствор перекиси водорода.

Подводя итог, можно сказать, что теории, рассматривающие окислительные и восстановительные процессы как чисто химические реакции, вызванные некоторым активным промежуточным продуктом, являются по крайней мере односторонними. Нельзя свести все случаи электрохимических реакций окисления и восстановления к одному механизму. Возможно, что некоторые реакции действительно протекают согласно подобным схемам, но справедливость такого утверждения должна быть доказана для каждой реакции в отдельности.

Следует обратить внимание на случаи действия других промежуточных восстановителей или окислителей, кроме атомарного водорода или перекиси водорода. Такими промежуточными агентами могут служить некоторые металлические ионы, существующие в растворе в нескольких ступенях окисления, как, например, ионы титана или хрома. Прибавление таких веществ значительно ускоряет ряд электродных реакций с участием, главным образом, органических веществ и делает возможным проведение таких реакций, которые без их участия не протекают. Действие этих веществ естественно представить себе таким образом, что сами они восстанавливаются на катоде до более низкой валентности, а затем взаимодействуют с восстанавливаемым веществом, которое по какой-либо причине лишь с трудом непосредственно восстанавливается на катоде. После этого

* Реакции (*А*) и (*Б*) могут быть реализованы при помощи так называемого «воздушного» электрода [14]. В этом случае анод помещается в воздушное пространство вне электролита, и прохождение тока обеспечивается наложением значительной разности потенциалов, вызывающей ионизацию воздуха. Ионы электролита разряжаются на границе с воздухом, не приходя в соприкосновение с металлом электрода.

промежуточный продукт снова восстанавливается катодно, так что один и тот же металлический ион может многократно вступать в реакцию.

Примером такого действия может служить реакция восстановления ацетилена в этилен, происходящая в присутствии ионов хрома [16]:

на катоде $Cr^{+++} + e \rightarrow Cr^{++}$,

химическая реакция $2Cr^{++} + 2H^+ + C_2H_2 \rightarrow 2Cr^{+++} + C_2H_4$,

на катоде $Cr^{+++} + e \rightarrow Cr^{++}$ и т. д.

Как вытекает из изложенного, для определения механизма окислительных и восстановительных реакций необходимо, как и в случае выделения водорода, всестороннее изучение зависимости скорости реакции от потенциала и состава раствора, с привлечением по возможности независимых данных об адсорбции отдельных компонентов на поверхности электрода. Получение таких данных является одной из дальнейших задач электрохимической кинетики.

§ 5. РЕАКЦИЯ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Реакция катодного восстановления растворенного молекулярного кислорода встречается в целом ряде важных процессов, например, при работе гальванических элементов с электродами воздушной деполяризации, при коррозии и растворении металлов в присутствии воздуха и т. д. Реакция эта была изучена Н. Д. Томашовым [17], исследовавшим влияние материала электрода на ее течение, З. А. Иофа [18], В. С. Багоцким [19], А. И. Красильщиковым [20] и другими, и мы обладаем рядом сведений об ее механизме.

Суммарную реакцию восстановления кислорода можно себе представить следующим образом;

в кислом растворе $O_2 + 4e + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$,

в щелочном растворе $O_2 + 4e + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$,

т. е. в суммарной реакции принимают участие четыре электрона. Всю реакцию можно разбить на две двухэлектронные ступени с промежуточным образованием перекиси водорода

$$O_2 \xrightarrow{+2e+2H^+} H_2O_2 \xrightarrow{+2e+2H^+} 2H_2O. \qquad (Г)$$

Как уже было указано (§ 3), перекись водорода в этих условиях является термодинамически неустойчивым промежуточным продуктом и может накопляться в измеримых количествах только вследствие кинетических причин. Образование перекиси водорода наблюдается при катодной реакции восстановления кислорода только на определенных электродах (ртуть, серебро, алюминий, активный уголь и некоторые другие). На других электродах получаются лишь небольшие количества перекиси, а иногда ее присутствие и совсем нельзя обнаружить.

Первая стадия восстановления кислорода—стадия восстановления до перекиси—лучше всего изучена на ртутном и на серебряном электродах. На обоих этих электродах наблюдаемые в кислой и в щелочной среде явления отличаются друг от друга.

Поляризационные измерения в кислых растворах приводят к линейной зависимости между потенциалом и логарифмом плотности тока. Коэффициент наклона прямых, как и для реакции выделения водорода, близок к $\frac{2RT}{F}$.

Поляризационные измерения нельзя продолжить до высоких плотностей

тока, так как вследствие малой растворимости кислорода в водном растворе довольно быстро начинает сказываться концентрационная поляризация.

При уменьшении парциального давления кислорода потенциал восстановления сдвигается в отрицательную сторону, причем из величины сдвига можно найти коэффициент $(\partial\varphi / \partial \ln p_{O_2})_i$, который также близок к $\frac{2RT}{F}$. Эта зависимость была подтверждена в широком интервале изменений давления кислорода от 70 до 0,01 *атм*.

Вопрос о зависимости потенциала восстановления от pH раствора представляет большой интерес для установления механизма реакции.

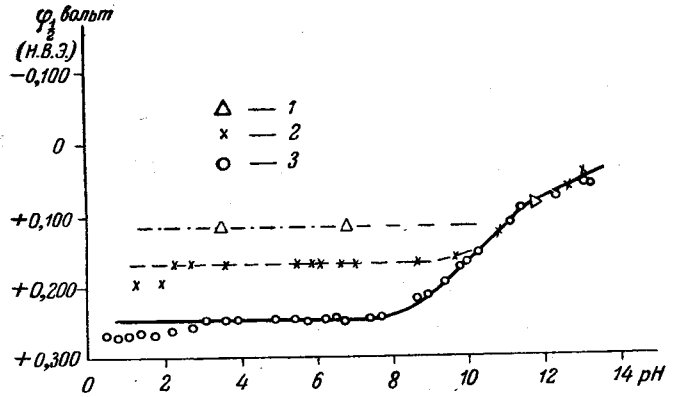


Рис. 88. Зависимость потенциала полуволны восстановления кислорода в перекись водорода на ртутном электроде от pH раствора: *1*—0,1 н. $K_3PO_4+H_2SO_4$ (или KOH)+0,45 н. KBr+0,45 н. Na_2SO_4; *2*—0,1 н. $K_3PO_4+H_2SO_4$ (или KOH)+ +0,9 н. KCl; *3*—0,1 н. $K_3PO_4+H_2SO_4$ (или KOH)+0,9 н. Na_2SO_4

В слабо кислых и нейтральных растворах (в области pH от 2—3 до 8) потенциал восстановления как для серебряного, так и для ртутного электродов не зависит от pH; при больших pH потенциал восстановления смещается в отрицательную сторону и процесс начинает протекать по другим закономерностям, которые будут изложены ниже. В сильно кислых растворах, повидимому, также наблюдается некоторая, хотя и слабо выраженная, зависимость потенциала восстановления от pH (см. рис. 88, кривая 3).

Опытные данные в области средних pH можно, таким образом, выразить уравнением

$$\varphi = a + \frac{2RT}{F} \ln [O_2] - \frac{2RT}{F} \ln i \qquad (230)$$

или

$$i = k [O_2] e^{-\frac{F\varphi}{2RT}}. \qquad (230a)$$

Равенство коэффициентов $\partial\varphi / \partial \ln i$ для реакции катодного выделения водорода и для реакции восстановления кислорода само по себе еще не может служить однозначным доказательством того, что обе эти реакции протекают по одинаковому механизму, ибо, как было показано в главе III, такие значения $\partial\varphi / \partial \ln i$ могут быть обусловлены как замедленностью электрохимической стадии реакции (т. е. стадии разряда или ионизации),

так и замедленностью других, неэлектрохимических стадий, если они протекают на неоднородной поверхности металла, либо если имеется значительное заполнение поверхности адсорбированными атомами или молекулами.

В случае реакции восстановления кислорода на ртутном или серебряном электроде факторы заполнения или неоднородности поверхности, однако, исключаются. Отсутствие влияния заполнения поверхности вытекает, в частности, из того опытного факта, что скорость реакции при определенном потенциале пропорциональна парциальному давлению кислорода над раствором (уравнение 230а), т. е. что реакция в сравнительно широком интервале парциальных давлений кислорода протекает по кинетическим закономерностям реакций первого порядка. Такой порядок в случае гетерогенных реакций наблюдается обычно только в том случае, когда поверхностная концентрация адсорбированных реагирующих веществ пропорциональна их объемной концентрации, т. е. в самом начале адсорбционной изотермы при наличии незначительной адсорбции. В случае восстановления кислорода такой порядок реакции означает, во-первых, что поверхностная концентрация адсорбированного кислорода мала и пропорциональна его объемной концентрации, и, во-вторых, что в замедленной стадии реакции участвуют молекулы, а не атомы кислорода. Далее, как видно из уравнения (230а), ни ионы, ни атомы водорода не принимают участия в элементарном акте электрохимического процесса.

Таким образом, указанные выше опытные закономерности могут быть объяснены только допущением, что замедленной является стадия присоединения электрона к молекуле кислорода с образованием отрицательно заряженного иона O_2^-

$$O_2 + e \longrightarrow O_2^-, \qquad (Д)$$

т. е. электрохимическая реакция, в которой участвует молекулярный кислород (возможно, адсорбированный на поверхности электрода), но не участвует водород*.

Предположение о существовании молекулярного иона O_2^- высказывалось и раньше, в частности, в связи с истолкованием кинетики каталитического разложения перекиси водорода и фотохимических процессов. Ион O_2^- можно рассматривать, как анион неустойчивой кислоты HO_2. Как показали в особенности работы И. А. Казарновского и его сотрудников, негидратированный ион O_2^- входит в состав высших окислов щелочных и щелочноземельных металлов, например, KO_2[21].

Если следовать общим представлениям теории замедленного разряда с учетом влияния строения двойного слоя, то скорость реакции (Д) можно выразить уравнением

$$i = k\,[O_2]e^{-\frac{\alpha F(\varphi-\psi_1)}{RT}}, \qquad (231)$$

где α, как и раньше, коэффициент, принимающий значение, заключенное между нулем и единицей. Если принять величину α равной 0,5, и считать ψ_1 приближенно постоянным, то уравнение (231) совпадает с уравнением (230а), т. е. правильно передает кинетические закономерности, наблюдаемые в слабокислых и нейтральных растворах.

Предположение о замедленности электрохимической стадии (Д) подтверждается рядом следствий из уравнения (231). Особенный интерес

* Напротив, электровосстановление кислорода на Pt-электроде происходит, повидимому, при участии адсорбированного водорода.

представляет влияние адсорбирующихся поверхностно-активных ионов (например, ионов Cl^- или Br^-) на кинетику восстановления кислорода на ртутном электроде. Как следует из данных, приведенных на рис. 88, кривая 2, присутствие ионов хлора в концентрации 0,9 *экв/л* приводит при pH < 9 к сдвигу потенциала восстановления кислорода в отрицательную сторону на 0,075 *в* по сравнению с потенциалом восстановления в растворах сульфатов. Это явление можно объяснить влиянием ψ_1-потенциала, делающегося более отрицательным при адсорбции анионов. Как вытекает из электрокапиллярных измерений, при переходе от сульфатов к хлоридам величина изменения ψ_1-потенциала составляет—0,080 *в*. Решая уравнение (231) относительно φ, находим

$$\varphi = \frac{RT}{\alpha F} \ln k + \psi_1 + \frac{RT}{\alpha F} \ln [O_2] - \frac{RT}{\alpha F} \ln i. \qquad (232)$$

Легко видеть, что при постоянной плотности тока изменение ψ_1-потенциала должно сопровождаться изменением электродного потенциала в ту же сторону и на одинаковую величину, что очень хорошо подтверждается приведенными опытными данными. В присутствии сильно адсорбирующихся анионов, как J^- или CN^-, потенциал восстановления кислорода сдвигается в отрицательную сторону на несколько десятых вольта [37].

Реакционноспособный анион O_2^- легко реагирует дальше с ионами водорода и со вторым электроном с образованием перекиси водорода

$$\begin{aligned} O_2^- + H^+ &\rightleftarrows HO_2, \\ HO_2 + e &\rightleftarrows HO_2^-, \\ HO_2^- + H^+ &\rightleftarrows H_2O_2. \end{aligned} \qquad (Е)$$

Можно предположить, что между ионом O_2^- и молекулой перекиси устанавливается равновесие

$$O_2^- + 2H^+ + e \rightleftarrows H_2O_2.$$

Отсюда следует, что концентрация иона O_2^- в растворе при заданном потенциале определяется уравнением

$$[O_2^-] = K \frac{[H_2O_2]}{[H^+]^2} = K' [H_2O_2] [OH^-]^2. \qquad (233)$$

В сильно кислой среде, когда концентрация ионов водорода велика, возможно, в стадии присоединения электрона к молекуле кислорода (Д) одновременно участвует и ион водорода; в этом случае должен непосредственно получаться свободный радикал HO_2. Естественно, что участие иона водорода в замедленной стадии приводит к некоторой зависимости потенциала восстановления от pH.

Значительный интерес представляют закономерности при восстановлении кислорода в щелочных растворах. В этом случае поляризационные кривые представляют собой в полулогарифмической шкале прямые с коэффициентом наклона 30—40 *мв*. При увеличении pH на единицу потенциал восстановления сдвигается в отрицательную сторону приблизительно на 58 *мв* при pH < 11 и на 29 *мв* при более высоких pH (см. рис. 88). Такую закономерность можно объяснить двумя способами. Если считать, что, как и в кислом растворе, замедленной является электрохимическая стадия, то из величины коэффициента наклона поляризационных кривых следует, что замедленной должна быть реакция присоединения второго, а не первого электрона, т. е. электрохимическая стадия

$$HO_2 + e \rightarrow HO_2^-, \qquad (Ж)$$

а не стадия

$$O_2 + e \rightarrow O_2^- \qquad (Д)$$

с последующей реакцией

$$O_2^- + H^+ \rightarrow HO_2. \qquad (З)$$

Действительно, замедленной стадии (Ж) соответствовала бы скорость реакции, равная

$$i = k\,[HO_2]e^{-\frac{\alpha F\varphi}{RT}}, \qquad (234)$$

где, как и раньше, $0 < \alpha < 1$. Если считать, что образование HO_2 по реакциям (Д) и (З) протекает быстро по сравнению с дальнейшим его восстановлением по (Ж), то концентрация HO_2 определяется условиями равновесия

$$[HO_2] = K_1\,[O_2]\,[H^+]\,e^{-\frac{F\varphi}{RT}}. \qquad (235)$$

Подставляя это значение в (234), находим для скорости реакции

$$i = k'\,[O_2]\,[H^+]\,e^{-\frac{(1+\alpha)F\varphi}{RT}} \qquad (236)$$

и для потенциала

$$\varphi = \frac{RT}{(1+\alpha)F}\ln k' + \frac{RT}{(1+\alpha)F}\ln [O_2]\,[H^+] - \frac{RT}{(1+\alpha)F}\ln i. \qquad (237)$$

Как видно из этого вывода, замедленность присоединения второго электрона в двухэлектронном процессе приводит к величине коэффициента наклона поляризационных кривых, заключенной между $\frac{RT}{2F}$ и $\frac{RT}{F}$, т. е. при пользовании десятичными логарифмами, между 29 и 58 *мв*. Такое истолкование кинетики восстановления кислорода в щелочной среде было предложено А. И. Красильщиковым для случая серебряного электрода [20].

Сравнение величин потенциала восстановления кислорода с равновесными термодинамическими значениями потенциала системы O_2/H_2O_2 приводит, однако, к выводу, что перенапряжение процесса восстановления кислорода в перекись водорода, по крайней мере в случае ртутного электрода, в щелочном растворе очень мало, и что наблюдаемые в этом случае поляризационные явления обусловлены в основном концентрационной поляризацией, а не замедленностью собственно электрохимической стадии. Это означает, что в этих условиях процесс весьма близок к обратимому и что при прохождении тока равновесие системы O_2/H_2O_2 почти не нарушается. Наблюдаемое изменение механизма процесса при переходе от кислых к щелочным растворам легко объяснимо. Действительно, согласно уравнению (233), стационарная концентрация ионов O_2^- в растворе при повышении pH раствора растет. В той же мере должна возрастать и скорость реакции

$$O_2^- \rightarrow O_2 + e, \qquad (И)$$

обратной реакции (Д). При некотором pH скорость анодной реакции (И) $\overleftarrow{i}$ сделается сравнимой со скоростью катодной реакции (Д), и система O_2/H_2O_2, вследствие увеличения тока обмена, сделается обратимой.

Как показывает количественный расчет, переход этой системы из необратимого в обратимое состояние наступает на ртутном электроде при значении pH, близком к 9. В обратимом состоянии потенциал элек-

трода, т. е. потенциал восстановления кислорода, меняется при увеличении pH так же, как и потенциал обратимого кислородно-перекисного электрода. Изменение это, как легко вывести из обычных термодинамических соотношений для потенциала обратимых электродов, составляет 58 *мв* на единицу pH до значения pH, равного 11, и 29 *мв* на единицу pH в более щелочных растворах (в которых перекись водорода содержится в виде ионов HO_2^-). Наклон поляризационных кривых в щелочных растворах, по законам концентрационной поляризации, должен равняться 29 *мв*. Все эти выводы количественно подтверждаются опытными данными.

Необходимо заметить, что истолкование закономерностей, наблюдаемых в щелочных растворах, является следствием основного допущения о замедленности стадии (Д) в слабокислых и нейтральных растворах и не требует новых допущений. Хорошее согласие опытных данных, полученных в щелочных растворах, с указанными выводами является поэтому дополнительным подтверждением правильности представления о замедленности электрохимической стадии образования молекулярного иона кислорода. Приближение системы кислород/перекись водорода от необратимого состояния к обратимому при увеличении pH раствора наблюдается также и на угольном электроде.

Вторая стадия восстановления кислорода—восстановление перекиси водорода в воду—изучена менее подробно. Характерной особенностью этой стадии является большая величина коэффициента наклона $\partial\varphi/\partial \lg i$, которая равна 220—240 *мв* (в десятичных логарифмах), что соответствует значению α в кинетическом уравнении, близкому к 0,25. Величина коэффициента $\partial\varphi/\partial \lg [H_2O_2]$ по абсолютной величине также близка к этому значению. Это означает, как и в случае кислорода, что при заданном потенциале скорость реакции восстановления перекиси водорода пропорциональна концентрации этого вещества.

В кислых растворах и вплоть до значения pH, равного 11, потенциал восстановления перекиси водорода не зависит от pH раствора; в более щелочных растворах наблюдается резкий сдвиг потенциала в отрицательную сторону.

Кинетические закономерности во всем интервале pH (включая и щелочные растворы) полностью охватываются уравнением

$$\varphi = a + \frac{4RT}{F} \ln c_{H_2O_2} + \frac{4RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{H_2O_2}} - \frac{4RT}{F} \ln i, \qquad (238)$$

где $K_{H_2O_2}$—константа диссоциации перекиси водорода, а $c_{H_2O_2}$—ее общая аналитическая концентрация (диссоциированной и недиссоциированной части). Учитывая, что концентрация недиссоциированных молекул перекиси водорода $[H_2O_2]$ выражается соотношением $[H_2O_2] = \frac{[H^+]\, c_{H_2O_2}}{[H^+] + K_{H_2O_2}}$, найденное из опыта уравнение (238) может быть переписано в виде

$$\varphi = a + \frac{4RT}{F} \ln [H_2O_2] - \frac{4RT}{F} \ln i \qquad (239)$$

или

$$i = k\, [H_2O_2] e^{-\frac{F\varphi}{4RT}}. \qquad (240)$$

Эти закономерности полностью объясняются предположением, что замедленной стадией в процессе восстановления перекиси водорода является стадия присоединения электрона к молекуле перекиси водорода. Как и в случае восстановления молекулы O_2, эта стадия протекает без участия ионов водорода, вследствие чего потенциал восстановления

в кислых растворах от pH не зависит. Присоединение электрона к молекуле перекиси водорода сопровождается, вероятно, одновременным расщеплением молекулы на ион и на свободный радикал гидроксила

$$H_2O_2 + e \rightarrow OH + OH^-. \qquad (К)$$

И в щелочных растворах, в которых перекись водорода сильно диссоциирует, катодному восстановлению подвергаются не ионы перекиси водорода, а недиссоциированные молекулы. Сдвиг потенциала восстановления перекиси в отрицательную сторону в щелочных растворах связан, таким образом, с уменьшением концентрации недиссоциированных молекул при увеличении pH раствора. Затрудненность восстановления ионов перекиси по сравнению с восстановлением молекул объясняется, вероятно, тем, что отрицательные ионы перекиси отталкиваются от поверхности электрода, которая также заряжена отрицательно (см. § 6).

Суммарная реакция восстановления молекулярного кислорода в воду может протекать и иным путем, помимо того, который приведен в схеме (Г); например,

$$\left.\begin{aligned} O_2 &\rightarrow 2O_{адс} \\ O_{адс} + 2H^+ + 2e &\rightarrow H_2O \end{aligned}\right\}. \qquad (Л)$$

В этом случае промежуточным продуктом является не перекись водорода, а адсорбированный атом кислорода. Восстановление кислорода на угле в определенных условиях идет также и по схеме (Л)[22]; то же самое, возможно, имеет место и в случае некоторых других электродов.

§ 6. РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ АНИОНОВ

Многие неорганические анионы (например, CrO_4^{--}, MnO_4^-, AsO_3^{---}, BrO_3^-, JO_3^-, $S_2O_8^{--}$) восстанавливаются на катоде. Процесс восстановления анионов интересен тем, что отрицательный заряд восстанавливающейся частицы в тех случаях, когда поверхность электрода также отрицательно заряжена, накладывает на его кинетику некоторые специфические особенности.

Некоторые анионы, как NO_3^- и NO_2^-, восстанавливаются на ртутном электроде в обычных условиях лишь при очень отрицательных потенциалах. Если, однако, к раствору прибавить небольшое количество солей с поливалентными катионами (например, соли Ba^{++}, La^{+++} или Th^{++++}), то протекание реакции восстановления этих ионов облегчается, причем скорость ее тем больше, чем выше концентрация и валентность прибавляемых катионов*[40]. В случае анионов BrO_3^- и JO_3^- прибавление многовалентных катионов также значительно ускоряет реакцию, т. е. уменьшает перенапряжение при определенной плотности тока.

Особенности электровосстановления анионов выступают наиболее отчетливо в случае восстановления $S_2O_8^{--}$ на ртутном электроде, изученного впервые Т. А. Крюковой[24]. На рис. 89 приведена катодная поляризационная кривая для амальгамированного вращающегося электрода в разбавленном растворе $K_2S_2O_8$. Как видно из этого рисунка, в таком растворе процесс восстановления иона $S_2O_8^{--}$ начинается при потенциале, близком к потенциалу н. к. э.; при увеличении поляризации вскоре достигается предельный диффузионный ток, зависящий только от концен-

* Эта реакция, к сожлению, недостаточно исследована. По некоторым данным, выход продуктов восстановления иона NO_3^- по току меньше теоретического, так что ток расходуется частично на выделение водорода [23].

трации этих ионов в растворе. Однако при дальнейшем увеличении катодного потенциала ток восстановления резко уменьшается (кривая 4) и падает до очень низкого значения. В широком интервале потенциалов процесс восстановления резко замедляется. Лишь при сильно отрицательных потенциалах он опять ускоряется и на поляризационной кривой наблюдается новый подъем тока до значения, соответствующего предельному току диффузии ионов $S_2O_8^{--}$.

Резкое уменьшение тока начинается при потенциале несколько более отрицательном, чем потенциал точки нулевого заряда, т. е.—0,5 *в* по н. к. э.

Прибавление индиферентного электролита приводит к заметному уменьшению спада тока: так, при достаточной концентрации Na_2SO_4

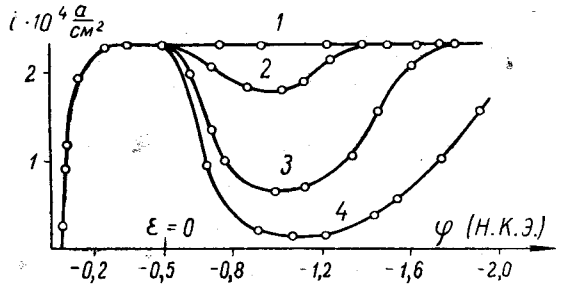


Рис. 89. Поляризационные кривые восстановления иона $S_2O_8^{--}$ из растворов $K_2S_2O_8$ в присутствии разных количеств Na_2SO_4 (на вращающемся амальгамированном электроде); $c_{K_2S_2O_8}=10^{-3}$ *экв/л*. Концентрации Na_2SO_4 равны: *1*—1 н.; *2*—0,1 н.; *3*—0,008 н.; *4*—0. Скорость вращения электрода $m=3{,}8$ *об/сек* (потенциалы измерены относительно нормального каломельного электрода).

в растворе спад тока совсем не наблюдается, и кривая восстановления $S_2O_8^{--}$ принимает нормальный вид (кривая 1). И в этом случае влияние добавляемого электролита сказывается при тем меньших концентрациях, чем выше валентность катиона.

Описанные выше явления могут быть объяснены действием отталкивательных сил между отрицательно заряженной поверхностью металла и анионами[24]. Эти отталкивательные силы, естественно, проявляются только в области потенциалов более отрицательных, чем потенциал точки нулевого заряда. Если процесс восстановления начинается при более положительном потенциале, как в случае ионов $S_2O_8^{--}$, то после достижения потенциала нулевого заряда силы притяжения сменяются силами отталкивания, и процесс может прекратиться или по крайней мере замедлиться. В других случаях, когда процесс не начинается до достижения потенциала нулевого заряда, наличие отталкивательных сил при более отрицательных потенциалах задерживает процесс, так что он либо совсем не протекает, либо протекает лишь при очень отрицательных потенциалах (NO_3^-, BrO_3^-).

Влияние отрицательного заряда поверхности на анионы может проявляться различным образом в зависимости от скорости электрохимической стадии разряда. Если эта стадия является медленной, то действие отталкивательных сил сводится к понижению концентрации реагирующих частиц в поверхностном слое, и картина явления делается до некоторой степени сходной с той, которая наблюдалась при разряде ионов водорода в присутствии адсорбирующихся катионов. Так, например, для концен-

трации иона $S_2O_8^{--}$ в поверхностном слое $[S_2O_8^{--}]_s$ имеет место соотношение

$$[S_2O_8^{--}]_s = [S_2O_8^{--}] e^{\frac{2F\psi_1}{RT}} \tag{241}$$

Скорость разряда иона $S_2O_8^{--}$ при простейших предположениях должна быть равна

$$i = k[S_2O_8^{--}]_s e^{\frac{-\alpha F(\varphi-\psi_1)}{RT}} = k[S_2O_8^{--}] e^{\frac{(2+\alpha)F\psi_1}{RT}} e^{\frac{-\alpha F\varphi}{RT}} \tag{242}$$

Таким образом, отрицательное значение ψ_1-потенциала снижает скорость разряда аниона, причем действие это особенно велико, так как ψ_1-потенциал входит в показатель с коэффициентом $(2+\alpha)$, т. е. оба вызываемые им эффекта (понижение концентрации иона и уменьшение действия поля двойного слоя на энергию активации) складываются. Как видно из уравнения (242), влияние поля на скорость реакции восстановления анионов выражается произведением двух множителей, входящих в правую часть уравнения (242). При увеличении отрицательных значений потенциала множитель $e^{-\alpha\varphi F/RT}$ монотонно возрастает, что и определяет ускорение реакции, наблюдающееся при обычной зависимости скорости реакции от потенциала. В правую часть уравнения (242) входит, однако, еще множитель $e^{(2+\alpha)F\psi_1/RT}$, который убывает при возрастании отрицательных значений φ. Таким образом, при усилении катодной поляризации эти множители изменяются в противоположные стороны, и ход величины i зависит от того, какой из них влияет на нее сильнее.

Как известно из § 3 введения, при изменении величины φ величина ψ_1 изменяется особенно сильно вблизи точки нулевого заряда, поэтому вблизи этой точки, как показывает расчет, i падает при сдвиге потенциала в отрицательную сторону. Напротив, на значительном отдалении от точки нулевого заряда при больших отрицательных φ, величина ψ_1 мало изменяется с φ, и ход i определяется в основном множителем $e^{-\alpha\varphi F/RT}$, что и приводит ко второму подъему величины i. Если электрохимическая реакция разряда протекает быстро, то при наличии отрицательного ψ_1-потенциала само проникновение аниона к поверхности электрода через диффузную часть двойного слоя может сделаться медленной стадией реакции, требующей энергии активации, которая тем больше, чем больше (по абсолютной величине) ψ_1-потенциал. В этом случае второй подъем при дальнейшем сдвиге потенциала в отрицательную сторону уже невозможен [41]. В обоих случаях прибавление постороннего электролита, которое снижает абсолютную величину ψ_1-потенциала и тем самым уменьшает величину сил отталкивания, должно увеличивать скорость реакции. В этом смысле особенно эффективными, как это и наблюдается на опыте, должны быть поливалентные катионы, не только снижающие абсолютную величину ψ_1-потенциала, но и изменяющие его знак на обратный.

Аномальный ход поляризационных кривых, подобный описанному здесь, наблюдается и при восстановлении $S_2O_8^{--}$ на катодах из Cd и Pb, а также при восстановлении ряда других анионов на Hg-электроде, как, например, ионов $Fe(CN)_6^{---}$, $PtCl_6^{--}$, $Pt(NO_2)_4^{--}$ и др.

§ 7. РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

В литературе описано несколько тысяч окислительных или восстановительных реакций, протекающих с участием органических веществ. Электрохимические реакции приобретают все большее значение для синтеза

новых органических веществ, для качественного и количественного анализа, а также для изучения ряда особенностей строения органических веществ. Однако подробные систематические исследования влияния различных факторов на кинетику процесса проведены в настоящее время только для небольшого количества реакций.

Примером относительно простой и довольно подробно изученной реакции является реакция восстановления щавелевой кислоты на ртутном электроде до глиоксиловой кислоты. Реакция эта протекает по уравнению

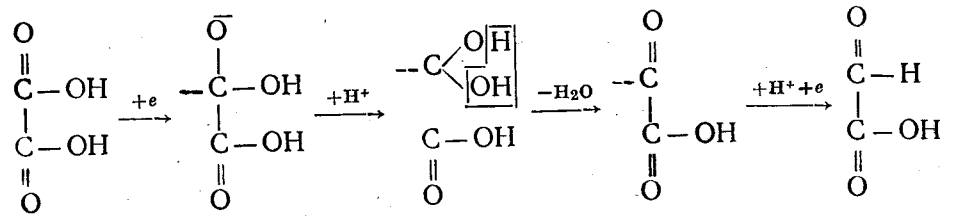
$$(COOH)_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow COOH \cdot CHO + H_2O.$$

Для этой реакции исследовалась зависимость потенциала восстановления от концентрации компонентов в растворе и от плотности тока на амальгамированном свинцовом [42] и на капельном ртутном электродах [25]. Из результатов последних измерений вытекает, что потенциал восстановления меняется линейно с логарифмом плотности тока, причем коэффициент наклона поляризационной кривой $-(\partial\varphi/\partial \lg i)$ равен 0,090—0,100 *в* (в интервале pH от 1,5 до 4). Наблюдаемая зависимость потенциала восстановления от общей концентрации щавелевой кислоты и от концентрации ионов водорода является сложной. Если, однако, рассчитать зависимость потенциала восстановления не от общей концентрации щавелевой кислоты, а от концентрации недиссоциированных молекул (которая при постоянной общей концентрации естественно зависит от pH раствора), то для коэффициента $\partial\varphi/\partial \lg [H_2C_2O_4]$ получается постоянное значение, близкое к 0,100 *в*. Далее оказывается, что при постоянной концентрации недиссоциированных молекул потенциал восстановления не зависит от pH раствора (в указанном интервале pH). Таким образом, результаты измерений могут быть выражены уравнением

$$i = k [H_2C_2O_4] e^{-\frac{\alpha F \varphi}{RT}}, \qquad (243)$$

где k и α—постоянные ($\alpha = 0{,}6$).

Такая кинетическая зависимость может быть объяснена предположением, что в интервале pH от 1,5 до 4 реакцией, определяющей скорость восстановления щавелевой кислоты на ртутном электроде, является присоединение электрона к молекуле щавелевой кислоты. Ионы водорода в этой стадии не участвуют и лишь в дальнейшем присоединяются вместе со вторым электроном к образовавшемуся иону-радикалу с образованием молекулы глиоксиловой кислоты. Последовательные стадии восстановления щавелевой кислоты в глиоксиловую могут быть изображены следующей схемой:



Тот факт, что молекулы щавелевой кислоты восстанавливаются на ртутном электроде легче аниона кислоты, находится в полном соответствии со сказанным в § 6 о восстановлении отрицательных ионов на одноименно заряженной поверхности электрода. Заметим, что глиоксиловая кислота может дальше восстанавливаться с образованием гликолевой кислоты $CH_2(OH)COOH$. Возникающие при восстановлении щавелевой кислоты

радикалы могут также димеризоваться; восстановление продуктов димеризации приводит к образованию янтарной кислоты

$$COOH-CH_2-CH_2-COOH.$$

Более сложны явления при восстановлении нитросоединений. Выше, в § 3, уже было указано, что суммарный процесс восстановления органических нитросоединений до соответствующих аминов протекает с участием шести электронов; общий процесс может быть разбит на отдельные двухэлектронные стадии с образованием нитрозо-соединений и гидроксиламинов в качестве промежуточных продуктов.

Большое количество исследований, проводившихся за последние 50 лет, показало, что на разных металлах в результате электрохимической реакции накапливаются различные продукты восстановления [26]. Так, на электродах из цинка или ртути процесс восстановления нитробензола протекает до конца, и основным продуктом реакции является анилин. На электродах из платины или никеля восстановление нитробензола не доходит до конца, и в результате реакции получается смесь промежуточных продуктов. Эти промежуточные продукты в результате взаимодействия между собой или с исходными веществами образуют ряд новых веществ (азо- и гидразосоединения). Таким образом, при восстановлении нитросоединений получается не определенная четкая окислительно-восстановительная система, а сложная совокупность целого ряда окислительно-восстановительных систем. Получение и накопление того или другого промежуточного продукта зависит, очевидно, от соотношения скоростей реакций его образования и дальнейшего превращения.

Количественное изучение кинетических закономерностей реакции восстановления органических нитросоединений затруднено в связи со сложностью этого процесса. По этой причине данные измерений разных авторов не всегда хорошо сходятся.

Как показывают измерения, проведенные на ртутном электроде, зависимость потенциала восстановления от логарифма плотности тока в этом случае может быть передана уравнением того же типа, как и для других электрохимических реакций, с величиной углового коэффициента $-(\partial\varphi/\partial \ln i)$, близкой к $\frac{2RT}{F}$. Наблюдается резко выраженная зависимость потенциала восстановления от pH раствора, а именно—при увеличении pH на единицу потенциал при данной плотности тока сдвигается в отрицательную сторону примерно на 60 *мв*. Зависимость скорости восстановления нитробензола от его концентрации в растворе соответствует по данным более старых работ постоянной величине коэффициента $\partial\varphi/\partial \ln c_{\text{н. б.}}$, равной $\frac{2RT}{F}$, так же, как и для коэффициента $-(\partial\varphi/\partial \ln i)$.

По Л. И. Антропову [27], наблюдается более сложная зависимость потенциала от концентрации нитробензола; результаты измерений этого автора могут быть представлены кинетическим уравнением вида

$$\varphi = a - \frac{2RT}{F}\ln i + \frac{RT}{F}\ln [H^+] + \frac{2RT}{F}\ln (1 + kc_{\text{н. б.}}^{\beta}). \qquad (244)$$

Это кинетическое уравнение может быть истолковано на основе предположения о том, что замедленной стадией реакции восстановления является стадия взаимодействия адсорбированной на поверхности электрода молекулы нитробензола с электроном и ионом водорода. Более сложный характер последнего члена уравнения (244) объясняется сравнительно хорошей адсорбируемостью нитросоединений на поверхности ртутного электрода

и в связи с этим заметным заполнением поверхности электрода адсорбированными молекулами. На платиновом электроде Л. И. Антропов, равно как и другие авторы, наблюдал более низкое значение коэффициента наклона поляризационной кривой, равное примерно $\frac{RT}{F}$. Данные, полученные автором на платиновом электроде, объясняются им с помощью предположения о том, что молекула нитробензола восстанавливается атомами водорода, адсорбированными на поверхности электрода. Н. А. Изгарышев и А. А. Петрова [9], исследуя процесс электровосстановления нитрометана на электродах из различных металлов, не наблюдали параллелизма между поляризацией электрода при протекании этой реакции и при выделении водорода. На этом основании авторы пришли к выводу, что процесс восстановления нитрометана обусловлен прямым взаимодействием адсорбированных молекул нитрометана с электронами и что промежуточное действие атомов водорода, находящихся на поверхности электрода, является маловероятным.

Приведенные примеры показывают, что скорость электрохимических реакций с участием органических веществ может лимитироваться чисто электрохимической стадией взаимодействия восстанавливаемых веществ с электронами при непосредственном контакте с поверхностью электрода. Такое представление находится в противоречии с мнением, господствовавшим в более старой электрохимической литературе, согласно которому всякая электрохимическая стадия, связанная с изменением числа зарядов, протекает быстро и является обратимой. Действительно, кинетические закономерности ряда изученных реакций не оставляют сомнений в том, что процесс перехода электрона к реагирующей молекуле в отдельных случаях протекает не только медленно, но и медленнее всякой другой, чисто химической стадии данного процесса. В некоторых случаях удается обнаружить и влияние положения потенциала восстановления относительно нулевой точки на механизм реакции восстановления [10].

С другой стороны, однако, известен ряд реакций, скорость которых, действительно, лимитируется химическими стадиями, протекающими, таким образом, медленнее собственно электрохимической стадии. Значительный интерес представляет тот случай, когда медленная стадия химического превращения предшествует быстро протекающей электрохимической реакции. Такие реакции были изучены в последние годы чешским исследователем Брдичка и его сотрудниками, а также М. Б. Нейманом [28]. К их числу относятся реакции восстановления многих органических веществ, как, например, формалина, некоторых сахаров и др. Если подвергнуть раствор, содержащий глюкозу, восстановлению на капельном ртутном электроде, то получается небольшая полярографическая волна, высота которой значительно меньше той, которая вычисляется из формул для предельного диффузионного тока к капельному электроду (уравнение 117). При повышении температуры высота предельного тока резко возрастает. Зависимость предельного тока от температуры выражается экспоненциальной формулой

$$i_d = ke^{-\frac{E}{RT}}. \qquad (245)$$

Эти опытные закономерности могут быть объяснены предположением о том, что восстанавливаемое вещество существует в растворе в двух (например, таутомерных) формах и что катодному восстановлению подвергается только одна из них. Если бы обе эти формы находились в равновесии и это равновесие быстро устанавливалось, то существование двух

форм не должно было бы отразиться на поляризационной кривой реакции восстановления. Действительно, по мере восстановления более легко реагирующей формы концентрация ее все время должна была бы восполняться благодаря реакции превращения невосстанавливаемой формы в восстанавливаемую.

В упомянутых выше случаях реакция химического превращения протекает, однако, замедленно. В результате этого концентрация восстанавливаемой формы восполняется лишь частично, и предельный ток восстановления зависит от двух величин: от скорости диффузии восстанавливаемой формы органического вещества и от скорости химического превращения. Если скорость последнего очень мала, то величина предельного тока целиком определяется скоростью химической реакции. Поскольку скорости химических процессов связаны с температурой экспоненциальной зависимостью, величина предельного тока в этих условиях должна подчиняться такой же закономерности. При восстановлении растворов, содержащих анионы некоторых слабых органических кислот, скорость процесса зависит, повидимому, от скорости реакции образования молекулы кислоты из ее аниона и иона водорода [28, 43].

§ 8. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Опытное исследование анодных реакций затрудняется тем обстоятельством, что этим реакциям, в зависимости от природы электрода и раствора электролита, часто сопутствует анодное растворение металла электрода или образование окисных слоев на его поверхности. Эти процессы вызывают изменение состояния поверхности, что затрудняет анализ результатов измерений. Сильная зависимость кинетических закономерностей от состояния поверхности электрода часто приводит к тому, что опытные данные разных авторов, изучавших одну и ту же анодную реакцию, противоречат друг другу и не могут быть согласованы. В результате механизм анодных реакций в окислительно-восстановительных системах выяснен в значительно меньшей степени, чем механизм катодных реакций.

Одной из важнейших анодных реакций является реакция выделения кислорода. Эта реакция изучена в кислых растворах особенно на платиновом и золотом электродах; другие металлы в кислых растворах часто недостаточно устойчивы. Гораздо большее практическое значение имеет реакция выделения кислорода из щелочных растворов. В этом случае в качестве материалов для электродов могут быть применены никель и железо (сталь), которые при соответствующих условиях пассивируются в щелочном растворе и не подвергаются анодному растворению.

Величина перенапряжения процесса выделения кислорода на платине и золоте сравнительно велика. Более низкие значения перенапряжения наблюдаются на никеле и железе. При исследовании реакции выделения кислорода в ряде случаев наблюдаются полулогарифмические поляризационные кривые. Однако, в отличие от процесса катодного выделения водорода и от других восстановительных электрохимических реакций, прямолинейная зависимость потенциала или перенапряжения от логарифма плотности тока при анодном выделении кислорода обычно не сохраняется в широком интервале изменения плотности тока. Часто на поляризационных кривых выделения кислорода наблюдаются несколько участков с различным наклоном; в одних случаях эти участки довольно резко разделенные, в других—они непрерывно переходят друг в друга. Характерной

особенностью, наблюдаемой в ряде случаев при выделении кислорода, является сильная зависимость потенциала электрода от времени при поляризации током постоянной плотности.

Поляризационные закономерности, наблюдаемые на электродах при анодном выделении кислорода, в сильной степени зависят от предшествующей обработки поверхности электрода, в частности, от длительности предшествующей катодной или анодной поляризации электрода.

Все эти явления указывают на то, что выделение кислорода происходит не на чистой поверхности металла, а на поверхности, в большей или в меньшей степени покрытой окислами, в чем легко убедиться, применяя метод снятия кривых заряжения, описанный в § 4 введения. Как будет показано в главе VII, наличие кислородных атомов на поверхности электрода даже в очень незначительных количествах приводит к резкому изменению кинетики, механизма и даже направления электродных реакций. Поэтому теоретическое истолкование процесса анодного выделения кислорода невозможно без учета состояния поверхности, природы и свойств образующихся на ней окисных слоев.

В результате опытного изучения реакции выделения кислорода был высказан ряд соображений о механизме ее течения и о возможной причине возникновения перенапряжения. Почти во всех теориях процесс выделения кислорода связывается с промежуточным образованием высших окислов металла, служащего электродом, на которое указывал уже Н. П. Слугинов [44]. Согласно этим воззрениям, имеются две основные стадии процесса выделения кислорода: стадия взаимодействия разряжающегося кислородного атома (гидроксильного иона) с атомом металла, в результате которой образуется высший окисел, и стадия распада высшего окисла металла с образованием низшего окисла и молекулярного кислорода. При этом указанные окислы рассматриваются то как соединения определенного состава, обладающие свойствами фазы, то как адсорбированные слои с разной степенью насыщения поверхности кислородом.

Изложенная здесь так называемая окисная теория перенапряжения кислорода возникла еще сравнительно давно. В ее первоначальном варианте возникновение перенапряжения связывалось исключительно с замедленностью второй стадии—стадии распада окислов металла [29]. В многочисленных более поздних работах, особенно советских электрохимиков, окисная теория подверглась существенным изменениям. Рядом авторов принимается, что замедленной является не стадия распада окисла металла, а стадия разряда иона гидроксила и образования высшего окисла [30].

В случае платинового электрода медленность стадии разряда, при которой возникают атомы кислорода, адсорбированные на поверхности, была доказана прямыми измерениями [31]. Для этой цели был использован тот же метод, который был применен для изучения реакции разряда иона водорода с образованием адсорбированного водорода (см. главу III), а именно—исследовалась кинетика посадки кислорода на поверхность при таких потенциалах, при которых выделение свободного молекулярного кислорода еще не имеет места. Такие измерения производились как переменным током, так и методом снятия кривых заряжения токами большой плотности. Оказалось, что электрохимическая посадка атомов кислорода идет не только с измеримой, но и с относительно малой скоростью по сравнению, например, с посадкой атомов водорода.

Повидимому, самым обоснованным и лучше всего согласующимся с данными опыта является утверждение о том, что соотношение скоростей отдельных стадий меняется в зависимости от потенциала элек-

трода и условий опыта, вследствие чего невозможно дать единую кинетическую схему реакции выделения кислорода. Так, по Л. Елиной [32], при малых плотностях тока и не очень положительных потенциалах скорость реакции определяется скоростью распада высшего кислородного окисла. С ростом плотности тока и со сдвигом потенциала электрода в положительную сторону лимитирующей становится стадия разряда гидроксильных ионов.

Примером анодной реакции, не осложненной образованием окисных слоев на поверхности металла электрода и поэтому поддающейся сравнительно простой интерпретации, является реакция анодного выделения азота на платиновом электроде при электролизе раствора аммонийной соли в жидком аммиаке в качестве растворителя [33]. При температуре —50° поляризация платинового электрода меняется во всем интервале измерений линейно с логарифмом плотности тока, причем коэффициент наклона прямых $-\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\lg i}\right)$ колеблется в пределах 0,080—0,090 *в*. Эта величина коэффициента наклона близка к значению $\frac{2RT}{F}\cdot 2{,}3$ (—0,088 *в* при T = 223°). Как вытекает из измерений скорости спада перенапряжения после выключения поляризующего тока, емкость двойного слоя на поверхности электрода в условиях опыта составляла примерно 30 $\mu F/см^2$. Такая величина емкости указывает на отсутствие заметной хемосорбции азота или других компонентов реакции на поверхности электрода.

Опытные данные могут быть объяснены с помощью допущения о том, что замедленной в процессе выделения азота является стадия отщепления электрона от реагирующей молекулы аммиака $NH_3 \rightarrow NH_3^+ + e$. По сравнению с этой стадией, остальные стадии превращения, выражающиеся суммарной схемой

$$NH_3^+ + 3NH_3 \rightarrow 3NH_4^+ + {}^1/_2N_2 + 2e,$$

повидимому, протекают достаточно быстро.

Довольно сложными являются кинетические закономерности при выделении хлора из водных растворов хлоридов. Как вытекает из измерений С. В. Горбачева и Н. П. Жука [34], в некоторой узкой области плотностей тока (примерно от 10^{-6} до 10^{-3} $а/см^2$) более или менее соблюдается линейная зависимость величины потенциала электрода от логарифма плотности тока, в то время как при более высоких плотностях тока кинетические закономерности меняются. Это изменение может быть связано либо с изменением состояния поверхности, либо, как полагают названные авторы, с изменением механизма реакции при изменении потенциала.

Действие посторонних компонентов на течение электрохимической реакции, с которым мы неоднократно встречались при рассмотрении восстановительных процессов, часто сильно выражено и в случае анодных реакций. Так, в случае анодного окисления сульфата аммония или других щелочных металлов на платиновом электроде с образованием персульфатов небольшая прибавка ионов фтора сильно увеличивает выход реакции по току. Такое действие обусловлено, повидимому, сильным сдвигом потенциала анода в положительную сторону в присутствии ионов фтора, т. е. повышением кислородного перенапряжения. Такое же действие оказывают ионы хлора и многие органические соединения, как, например, роданиды. Методом снятия кривых заряжения можно показать, что количество кислорода на поверхности платины при этом уменьшается;

повышение кислородного перенапряжения в этом случае, таким образом, связано с замедлением стадии разряда иона гидроксила.

В работах Н. А. Изгарышева и сотрудников [35] была обнаружена зависимость течения реакции окисления анионов SO_4^{--} и Cl^- от природы катиона, присутствующего в растворе. Реакция окисления иона сульфата в ион персульфата протекает лучше всего в присутствии ионов аммония; соли других щелочных металлов, особенно лития, дают заметно более низкие значения выхода реакции окисления по току. Еще более низкие значения наблюдаются в случае двухвалентных ионов или в случае алюминия. Противоположная закономерность наблюдается в случае реакции окисления иона Cl^- в ион хлората или перхлората. Наибольший выход по току для этой реакции наблюдается при электролизе хлористого лития или хлористого кальция. Остальные ионы в меньшей степени способствуют реакции окисления, вследствие чего выход по току сильно снижается.

Такое специфическое действие катионов объясняется Н. А. Изгарышевым различной степенью их гидратации. Так как сильная гидратация катиона снижает гидратацию аниона, из данных наблюдений был сделан вывод о том, что сильная гидратация аниона способствует течению реакции его окисления в случае иона SO_4^{--} и затрудняет в случае иона Cl^-. Однако, помимо изменения степени гидратации ионов, наблюдаемые явления могут быть также вызваны действием катионов на поверхностный слой окислов платинового электрода, поскольку окисление поверхности сообщает ей способность адсорбировать катионы и при высоких положительных потенциалах.

В случае некоторых реакций окисления на платиновом электроде, как, например, окисления анилина [36], наблюдается аномальный ход поляризационных кривых. При возрастании положительного потенциала электрода сила тока сначала, как обычно, возрастает, доходит до максимума и затем падает. Лишь при очень положительных потенциалах происходит новое возрастание плотности тока. Аномальный ход поляризационной кривой наблюдается в области потенциалов, в которой на поверхности электрода возникает слой адсорбированных атомов кислорода и, возможно, связан с изменениями в строении двойного электрического слоя, которые сопровождают появление адсорбированного кислорода. Вопрос этот, однако, нуждается еще в дальнейшем более подробном исследовании.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ IV

1. К тексту

1. В. В. Петров, Известия о гальвани-вольтовских опытах (1803).
2. Н. Н. Бекетов, ЖРФХО, **1**, 33 (1869).
3. А. М. Бутлеров, ЖРФХО, **2**, 11 (1870).
4. Н. А. Бунге, К вопросу об электролизе химических соединений, Киев, (1870); ЖРФХО, **8**, 44, 326 (1876); **12**, 415 (1880); **21**, 252 (1889); **24**, 690 (1892).
5. Н. Д. Зелинский и Н. А. Шилов, ЖРФХО, **26**, 608 (1894).
6. Л. В. Писаржевский, ЖРФХО, **29**, 338 (1897).
7. H. Gerischer, Z. Elektrochem., **54**, 366 (1950); K. Vetter, Z. Elektrochem., **55**, 121 (1951).
8. С. А. Фокин, ЖРФХО, **38**, 16 (1906); **39**, 607 (1907).
9. Н. А. Изгарышев и А. А. Петрова, ЖФХ, **24**, 745 (1950).
10. Л. И. Антропов, ЖФХ, **24**, 1428 (1950); **25**, 1494 (1951).
11. L. Michaelis, Chem. Rev., **16**, 243 (1935).
12. G. Parravano, J. Am. Chem. Soc., **73**, 628 (1951); E. Dineen, T. Schwana. C. Wilson, Trans. Amer. Electrochem. Soc., **96**, 226 (1949).
13. Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова и С. В. Кириллова, ЖФХ, **20**, 653 (1946).

14. S. Glasstone a. A. Hickling, Chem. Rev., **25**, 407 (1939); J. Chem. Soc., London, 1772 (1934).
15. См., например, M. Haissinsky et M. Cottin, Comptes Rendus, **224**, 392, 467 (1947).
16. W. E. Barker a. D. J. Kennedy, Trans. Amer. Electrochem. Soc., **92**, 391 (1947).
17. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Академиздат (1947).
18. З. А. Иофа, Я. Б. Шемшелевич и Е. П. Андреева, ЖФХ, **23**, 828 (1949).
19. В. С. Багоцкий и Д. Л. Мотов, ДАН СССР, **71**, 501 (1950); В. С. Багоцкий, Рефераты докладов на совещании по электрохимии, М. (1950); В. С. Багоцкий и И. Е. Яблокова, ДАН СССР, **84**, 599 (1952),
20. А. И. Красильщиков, ЖФХ, **23**, 332 (1949).
21. И. А. Казарновский, ЖФХ, **14**, 320 (1940).
22. Р. Х. Бурштейн и А. Н. Фрумкин, ДАН СССР, **32**, 327 (1941).
23. F. L. Meites., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 4115 (1951).
24. Т. А. Крюкова, ДАН СССР, **65**, 517 (1949); А. Н. Фрумкин и Г. М. Флорианович, ДАН СССР, **80**, 907 (1951).
25. Г. М. Флорианович и А. Н. Фрумкин, ДАН СССР, **79**, 997 (1951).
26. См. например обзор в статье: В. О. Лукашевич, ЖОХ, **17**, 808 (1947).
27. Л. И. Антропов и Н. Т. Ваграмян, ЖФХ, **25**, 409 (1951).
28. М. Б. Нейман и М. И. Гербер, ЖАХ, **2**, 135 (1947); R. Brdička a. K. Wiesner, Coll. trav. chim. ČSR, **12**, 138 (1947); K. Wiesner, Coll. trav. chim. ČSR, **12**, 64 (1947); Р. Брдичка, Химия, I, 16 (1951); С. Г. Майрановский и М. Б. Нейман, ДАН СССР, **82**, 93 (1952).
29. F. Foerster, Z. Elektrochem., **13**, 414 (1907).
30. Л. М. Волчкова и А. И. Красильщиков, ЖФХ, **23**, 441 (1949).
31. Ц. И. Залкинд, и Б. В. Эршлер, ЖФХ, **25**, 565, (1951).
32. Л. Елина, Диссертация, Физико-химический институт им. Карпова (1951).
33. Н. М. Гесслер и В. А. Плесков, ЖФХ, **24**, 445 (1950).
34. С. В. Горбачев и Н. П. Жук, ЖФХ, **25**, 841 (1951).
35. Н. А. Изгарышев, «Известия АН СССР», Серия химическая, 15 (1950); Н. А. Изгарышев и А. А. Петрова, ЖФХ, **24**, 881 (1950).
36. Н. Е. Хомутов и С. В. Горбачев, ЖФХ, **24**, 1101 (1950).
37. И. А. Багоцкая, ЖФХ, **26**, 659 (1952).
38. Н. Е. Хомутов, ЖФХ, **24**, 1030 (1950).
39. F. Foerster. Elektrochemie wässeriger Lösungen, 3-е изд., (1923), стр. 570.
40. M. Tokuoka. Coll. trav. chim. ČSR, **4**, 444 (1932); M. Tokuoka a. J. Ružička, Coll. trav. chim. ČSR, **6**, 339, (1934).
41. В. Г. Левич, ДАН СССР, **67**, 309 (1949).
42. Н. А. Изгарышев и И. И. Арямова, ДАН СССР, **57**, 45 (1947).
43. P. Delahay a. T. Adams. J. Am. Chem. Soc., **74**, 1437 (1952).
44. Н. П. Слугинов. Теория электролиза. СПб., (1881).

2. Общая

1. А. Н. Фрумкин. Реакции электровосстановления и нулевые точки металлов. Вестник Московского Университета вып. 9 (1952), стр. 37.
2. К. Брокман. Электрохимия органических соединений. Процессы электрохимического окисления и восстановления. Перевод под ред. В. В. Стендера. Химтеоретиздат, 1937.
3. S, Glasstone a. A. Hickling, Electrolytic oxidation and reduction. Lond., (1935).

Глава V

ВЫДЕЛЕНИЕ ПУЗЫРЬКОВ ГАЗА НА ЭЛЕКТРОДЕ И СМАЧИВАНИЕ МЕТАЛЛОВ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

§ 1. ВЫДЕЛЕНИЕ ПУЗЫРЬКОВ ГАЗА И ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ

В начальной стадии развития учения об электродных реакциях перенапряжение процесса выделения водорода пытались связать с газообразной природой образующегося продукта реакции. Предполагалось, что при возникновении перенапряжения водорода существенную роль играет процесс образования и выделения газа в виде пузырьков и что для протекания этого процесса требуется большое пересыщение раствора газом. Таким образом, мыслилось, что при поляризации электрода молекулярный водород накапливается на поверхности металла до очень большого пересыщения и что только после достижения этого высокого пересыщения, которому в газовой фазе при равновесии соответствовало бы очень высокое давление, может начаться выделение пузырьков. Повышенной концентрации молекулярного водорода в растворе, естественно, должен соответствовать потенциал более отрицательный, чем равновесный потенциал при атмосферном давлении.

Отсюда возникло понятие о перенапряжении при начале выделения пузырьков и стремление найти экспериментально его величину. В действительности, хотя процесс выделения пузырьков имеет значение для ряда явлений, однако накопление водорода или другого газа в растворе до момента начала образования пузырьков не может быть причиной тех больших перенапряжений, которые мы наблюдаем на опыте. Лишь в случае электродов с низким перенапряжением и, особенно, с сильно развитой поверхностью, например, водородного электрода из платинированной платины, вся величина катодной поляризации электрода при небольших плотностях тока, не превышающая десятков милливольт, объясняется пересыщением раствора водородом. Водород, не выделяясь в виде пузырьков, отводится от поверхности электрода диффузией или, при выделении пузырьков, доставляется диффузией к поверхности пузырьков. Зависимость между перенапряжением и плотностью тока в этом случае выражается уравнением

$$\eta = \frac{RT}{2F} \ln i + \text{const}, \qquad (246)$$

вытекающим из уравнений (176) и (177) при условии, что концентрация водорода у поверхности электрода велика по сравнению с концентрацией его в глубине раствора.

В настоящее время мы хорошо знаем, что при электрохимических процессах перенапряжение наблюдается независимо от того, находятся ли продукты реакции при данной температуре в газообразном состоянии или нет. Таким образом, процесс выделения пузырьков газа на электроде в общем случае не имеет прямого отношения к электрохимической кинетике, однако косвенно, как мы увидим ниже, он все же с ней связан.

§ 2. РАЗМЕРЫ ПУЗЫРЬКОВ ГАЗА, ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ НА ЭЛЕКТРОДЕ

Уже поверхностное наблюдение приводит к выводу, что в различных условиях электролиза выделяющиеся пузырьки газа имеют совершенно различную величину. Вероятно, всякий, кто имел дело с электролизером для получения водорода и кислорода, обращал внимание на то обстоятельство, что в электролизере с катодом и анодом из одинакового материала раствор у катода и анода имеет различный вид. Так, в щелочном электролите на катоде водород выделяется в виде очень мелких пузырьков, образующих во всем электролите в катодном пространстве молочную муть, в то время как на аноде кислород выделяется в виде сравнительно крупных пузырьков, которые быстро поднимаются, оставляя электролит прозрачным. Если электролизер наполнить не щелочью, а кислотой, то разница в размере пузырьков будет не так велика; в этом случае пузырьки кислорода мельче, чем пузырьки водорода.

Различие размеров выделяющихся пузырьков имеет значение в технике электролитического получения кислорода и водорода. Образование мелких пузырьков водорода (в щелочном электролите) приводит к большому «газонаполнению» электролита из-за медленности поднятия их на поверхность. Это в свою очередь вызывает увеличение эффективного сопротивления раствора и проникновение пузырьков водорода через диафрагму в анодное пространство, а следовательно, и загрязнение кислорода.

Для объяснения такого различия в размере выделяющихся пузырьков Кен сделал предположение о связи этих явлений с существованием электрического заряда на поверхности пузырьков газа в растворах электролитов [1]. Подтверждением существования такого заряда служит электрофорез пузырьков, т. е. движение их в электрическом поле. Причина различия в размере выделяющихся на электроде пузырьков сводилась, по Кену, к различному электростатическому взаимодействию заряженных пузырьков с электродом. Предполагалось, что в зависимости от знака заряда электрода и пузырька последний либо прижимается к электроду, либо отталкивается от него и, соответственно, успевает достигнуть большей или меньшей величины, прежде чем оторваться от электрода. Однако, если рассчитать величину этих эффектов, то легко показать, что они никакого влияния на величину пузырьков газа оказывать не могут.

Это следует, например, из того, что вычисленная из скорости электрофореза по закону Стокса* электрофоретическая сила, с которой электрическое поле действует на заряженный пузырек, ничтожно мала по срав-

---

* Сопротивление, оказываемое жидкостью шару с радиусом r, который движется со скоростью v, равно $6\pi r\eta v$, где η—вязкость жидкости.

нению с силой гидростатического поднятия (особенно в хорошо проводящих средах, какими являются растворы электролитов). Об этом также свидетельствует тот факт, что пузырьки в электрическом поле поднимаются практически вертикально, без какого-либо заметного отклонения. Следовательно, в обычных условиях электролиза электрофоретической силой можно пренебречь, и объяснение Кена должно быть отброшено.

Для того, чтобы уяснить себе взаимодействие различных сил, приложенных к пузырьку, рассмотрим простой случай пузырька, сидящего на горизонтальной поверхности электрода, как это показано на рис. 90.

Сила прилипания пузырька F_σ, с которой он удерживается поверхностью электрода, действует по периметру прикрепления пузырька и равна произведению из величины этого периметра πa на значение вертикальной составляющей поверхностного натяжения $\sigma_{23}\sin\theta$, т. е.

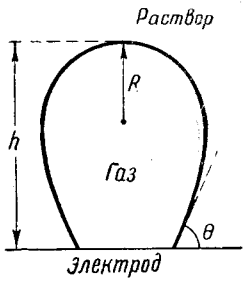


Рис. 90. Пузырек, сидящий на горизонтальной поверхности

$$F_\sigma = \pi a \sigma_{23} \sin\theta, \qquad (247)$$

где a—диаметр круга, по которому пузырек прикрепляется к поверхности электрода, θ—краевой угол на границе металл/раствор/газ (см. рис. 90), σ_{23}—поверхностное натяжение на поверхности раздела раствор/газ.

Сила гидростатического подъема пузырька жидкостью по закону Архимеда равна

$$F_A = vg\rho, \qquad (248)$$

где v—объем пузырька, ρ—плотность жидкости, g—ускорение силы тяжести. Для маленьких пузырьков $F_\sigma > F_A$. С увеличением размера пузырька F_A растет быстрее, чем F_σ, так как F_A пропорционально третьей степени линейных размеров пузырька, а F_σ— первой степени. Отсюда вытекает, что существует некоторая критическая величина пузырька, при которой последний должен оторваться от поверхности.

Для определения условий равновесия необходимо еще учесть, что давление внутри пузырька больше гидростатического давления в окружающей его жидкости на величину $\frac{2\sigma_{23}}{R}$, где R—радиус кривизны поверхности пузырька в данной точке*, т. е. газ внутри пузырька как бы сжат его поверхностью. Если R обозначает кривизну поверхности пузырька в его вершине (рис. 90), то разница давлений в жидкости и в газе у основания пузырька составит

$$\frac{2\sigma_{23}}{R} - hg\rho,$$

где h — высота пузырька, так как при переходе от уровня, соответствующего вершине пузырька, к уровню, соответствующему основанию, давление в жидкости возрастает на $hg\rho$, а давление газа практически не меняется. Это различие в давлениях приводит к появлению добавочной

---

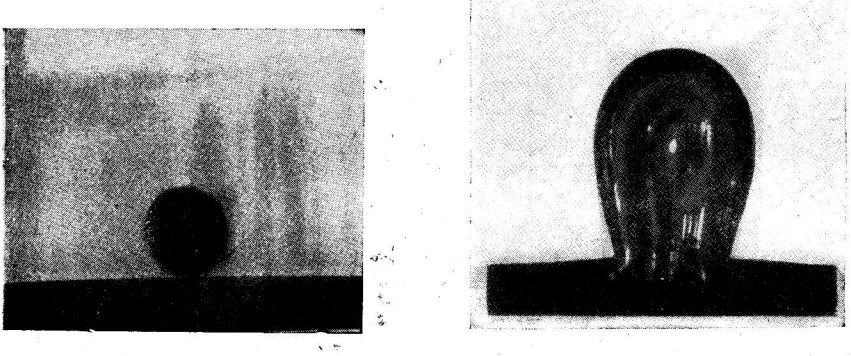
* Точнее, на величину $\sigma_{23}\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)$, где R_1 и R_2—главные радиусы кривизны поверхности [2]. В вершине пузырька $R_1 = R_2 = R$.

силы отрыва, равной произведению площади основания $\frac{\pi a^2}{4}$ на величину $\left(\frac{2\sigma_{23}}{R} - hg\rho\right)$*.

Таким образом, полное условие равновесия имеет следующий вид:

$$\pi a\sigma_{23}\sin\theta = vg\rho + \frac{\pi a^2}{4}\left(\frac{2\sigma_{23}}{R} - hg\rho\right). \qquad (249)$$

Все величины, входящие в это уравнение, доступны непосредственному измерению. Как показали измерения, проведенные для пузырьков различных размеров, сидящих на поверхности ртути в растворе электролита, справедливость уравнения (249) полностью подтверждается на опыте.



а *б*

Рис. 91. Фотографии пузырьков с разными краевыми углами θ перед отрывом от электрода (увеличение в 6 раз): *а*—$\theta = 18°$; *б*—$\theta = 75°$

Отсюда вытекает, что равновесие пузырьков целиком определяется действием капиллярных сил и силы тяжести [3]. При помощи теории капиллярности можно определить, на основе уравнения (249), возможную форму поверхности пузырька при определенном значении θ. Такой анализ, как и приведенное выше элементарное рассуждение, приводит к выводу, что существует всегда верхний предел размеров пузырька, при достижении которого капиллярные силы уже не могут удерживать пузырек на поверхности, и он отрывается. Легко показать, что предельный размер пузырька зависит от краевого угла смачивания. Если краевой угол очень мал, например 18° (иначе говоря, если поверхность металла хорошо смачивается водой), то пузырек сидит на маленьком основании, периметр его прикрепления к поверхности мал, и вследствие этого пузырек легко отрывается, не успев вырасти до значительных размеров (рис. 91*а*).

* В этом легко убедиться следующим образом. Проведем через пузырек воображаемую плоскость параллельно поверхности электрода, но несколько выше ее. Если бы эта плоскость образовывала нижнюю физическую границу пузырька, а пространство под ней было заполнено раствором, то сумма гидростатических давлений жидкости на пузырек, по закону Архимеда, как раз равнялась бы $vg\rho$. В действительности на часть пузырька, находящуюся над нашей воображаемой плоскостью, давит не жидкость, а газ, с давлением, превышающим давление жидкости, что и нужно учесть введением члена $\frac{\pi a^2}{4}\left(\frac{2\sigma_{23}}{R} - hg\rho\right)$.

Если краевой угол больше, например, равен 75° (рис. 91*б*), то периметр прикрепления его к поверхности, а следовательно, и сила, удерживающая пузырек на поверхности, больше; благодаря этому пузырек до момента отрыва может вырасти до значительно больших размеров, чем в первом случае.

Таким образом, величина пузырька, который может быть удержан на поверхности, тем больше, чем больше краевой угол. Зависимость величины и формы пузырька от краевого угла в момент его отрыва от ртутного электрода показана на рис. 91 *а*, 91 *б* и 92. Математическая теория капиллярности позволяет установить количественную зависимость между вели-

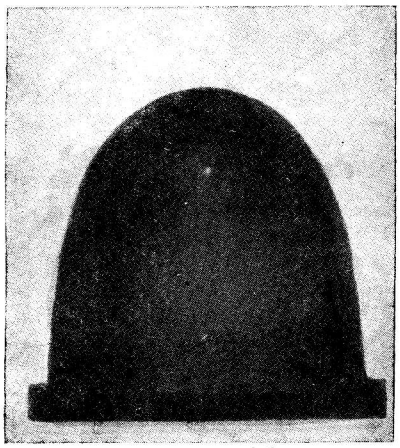


Рис. 92. Фотография пузырька с краевым углом $\theta = 97°$ перед отрывом от электрода (увеличение в 7,5 раза)

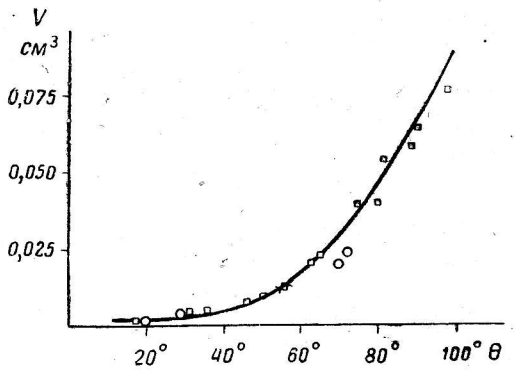


Рис. 93. Объемы пузырьков v в момент отрыва от электрода в зависимости от величины краевого угла θ: ○—пузырьки на серебряном электроде, ×—на платиновом, □—на ртутном. Сплошная кривая—теоретически вычисленные значения максимальных объемов пузырьков, удерживаемых на электроде при соответствующих краевых углах

чиной краевого угла и размерами пузырька, отрывающегося от поверхности. Как видно из рис. 93, эта зависимость прекрасно подтверждается на опыте.

§ 3. СМАЧИВАЕМОСТЬ ЭЛЕКТРОДОВ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

Зависимость размеров пузырька от краевого угла θ приводит к тому, что электрическое поле двойного слоя оказывает существенное влияние на прилипание. Таким образом, электрическое поле, хотя и совсем в ином смысле, чем в теории Кена, играет здесь важную роль.

Остановимся на этом несколько подробнее. Величину равновесного краевого угла можно выразить как функцию поверхностных натяжений на трех границах раздела: раствор/металл, раствор/газ и металл/газ. Из условий равновесия сил поверхностного натяжения вытекает (рис. 94):

$$\sigma_{13} = \sigma_{12} + \sigma_{23}\cos\theta \quad \text{или} \quad \cos\theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{12}}{\sigma_{23}}, \qquad (250)$$

где σ_{12}—пограничное натяжение между металлом и раствором, σ_{23}—поверхностное натяжение между раствором и газом, которое для данного

раствора практически не зависит от природы газа; σ_{13} — поверхностное натяжение между металлом и газом, насыщенным парами воды.

В случае жидкой поверхности ртути пузырек несколько оттягивает поверхность металла, которая перестает быть горизонтальной. Это требует введения некоторой поправки в уравнение (250), которую мы здесь опускаем.

При поляризации металла, например, ртути, величина σ_{12} меняется по закону, отображаемому электрокапиллярной кривой, т. е. уменьшается при удалении потенциала от потенциала нулевого заряда поверхности. Поверхностное натяжение между раствором и газом σ_{23} не зависит от поляризации. Величина σ_{13} в первом приближении также не должна была бы изменяться при изменении потенциала электрода, поскольку на границе металл/газ, казалось бы, нет ионов, и поэтому не может происходить изменение потенциала. Однако это заключение не точно, потому что под пузырьком металл не является совсем сухим, а покрыт тонкой пленкой раствора, содержащего ионы. Поэтому изменение величины σ_{13} при поляризации электрода возможно, но так как σ_{13} меняется с потенциалом меньше, чем σ_{12}, то в первом приближении картина явления определяется изменением σ_{12}. При достаточно большом увеличении катодной поляризации σ_{12} убывает, следовательно, разность σ_{13}—σ_{12} и cos θ возрастают, а краевой угол θ уменьшается. Вместе с ним уменьшаются прилипание и величина отрывающегося пузырька. То же происходит и при анодной поляризации. Физически это можно представить себе так, что при увеличении плотности заряда двойного слоя увеличивается смачиваемость металла водой, и вода выталкивает пузырек с поверхности, смачивая ее. Соответственно этому краевой угол пузырька θ имеет наибольшую величину, когда заряд поверхности равен нулю (рис. 95). На этом явлении основан способ определения потенциала нулевого заряда металлов при помощи измерения краевых углов пузырьков при разных потенциалах, упомянутый во введении [4].

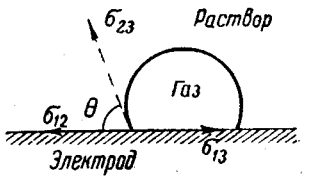


Рис. 94. Равновесие натяжений на границах раствор/газ (σ_{23}), раствор/металл (σ_{12}) и металл/газ (σ_{13})

Если выделение газа происходит при потенциале, близком к потенциалу нулевого заряда металла в данном растворе, то, очевидно, σ_{12} велико, разность σ_{13}—σ_{12} и cos θ малы и даже могут иметь отрицательный знак и краевой угол велик. Отрывающиеся пузырьки имеют большие размеры.

В правильности этого можно убедиться, если на поверхность ртутного электрода посадить пузырек индиферентного газа, например, азота, и затем поляризовать этот электрод. Пузырек оторвется от поверхности в тот момент, когда сила гидростатического подъема сделается равной силе прилипания пузырька. При этом можно искусственно сажать на электрод пузырьки различных размеров и определять тот потенциал, при котором пузырек отрывается от поверхности электрода.

Этот потенциал может быть, очевидно, как отрицательнее, так и положительнее потенциала нулевого заряда ртути. На основании полученных таким образом данных можно нарисовать кривую зависимости размеров отрывающегося пузырька от потенциала. Эта кривая имеет приблизительно такой же вид, как и электрокапиллярная кривая (рис. 96). Для того чтобы захватить более широкую область потенциалов, измерения в катодной области были выполнены в щелочном, а в анодной—в кислом растворе [3].

Следует указать, что добавление в раствор поверхностно-активных органических веществ изменяет все три значения поверхностных натяжений σ_{12}, σ_{13} и σ_{23} при данном потенциале, и это может как увеличить, так и уменьшить смачиваемость поверхности металла.

Возвращаясь к поднятому в начале этой главы вопросу о размерах пузырьков газа, выделяющихся при электролизе, можно теперь сделать вывод, что малый размер пузырьков водорода, выделяющихся на катоде в щелочных растворах, связан с отрицательным значением потенциала выделения водорода в этих растворах, при котором металл хорошо смачивается водой, и пузырьки имеют малые краевые углы. Выделение же кислорода на аноде в щелочном растворе происходит при небольшом положительном потенциале (считая от нулевой точки), при котором заряд

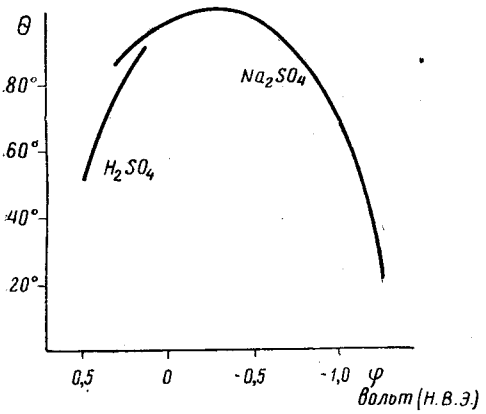


Рис. 95. Величина краевого угла пузырька на ртути в 1 н. растворах серной кислоты и сернокислого натрия в зависимости от потенциала

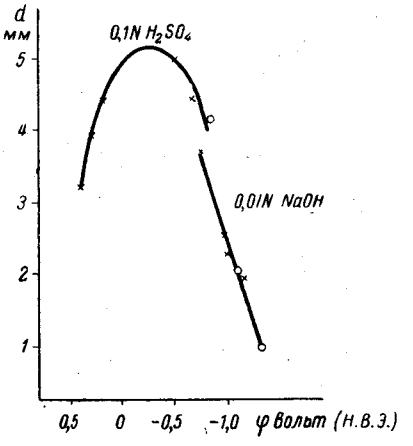


Рис. 96. Зависимость диаметра отрывающихся пузырьков d от потенциала ртутного электрода: ○—пузырьки, выделенные электролитически, ×—пузырьки, посаженные механически

поверхности имеет меньшую абсолютную величину и смачиваемость хуже. В кислых растворах имеют место обратные соотношения: выделение водорода происходит при менее отрицательном потенциале и при меньшем отрицательном заряде поверхности, чем в щелочных растворах; кислород же выделяется при большом положительном потенциале, при котором поверхность электрода несет значительный положительный заряд [3].

Увеличение смачиваемости электрода при увеличении заряда двойного слоя на его поверхности играет существенную роль в различных электрохимических процессах. Так, например, графитовые аноды в хлорных ваннах сильнее разрушаются при большой поляризации вследствие увеличения смачиваемости и проникновения электролита в глубь пор электрода [6]. Применяемый в некоторых гальванических элементах, например, в элементе П. М. Спиридонова, угольный электрод «воздушной деполяризации» является пористой мембраной, к которой все время должен поступать, с одной стороны, кислород, а с другой—электролит. При этом мембрана не должна промокать насквозь. В определенной области потенциалов заряд двойного слоя на таком электроде мал, и мембрана долгое время не промокает. При увеличении плотности тока или изменении состава раствора смачиваемость увеличивается, и раствор проникает в поры. В результате необходимая для работы электрода трехфаз-

ная граница раствор/уголь/воздух исчезает, и электрод перестает работать. Зависимость скорости намокания от потенциала представляет собою кривую, аналогичную электрокапиллярной, с минимумом скорости намокания в области потенциалов, близких к потенциалу нулевого заряда [7].

Прилипание пузырька водорода к металлу при гальваностегическом осаждении, например, цинка, приводит к образованию на осаждаемом металле ячеек, глубина которых простирается иногда на всю толщу слоя осаждаемого металла. Количество и глубина ячеек тем меньше, чем больше поляризация электрода, т. е. чем больше заряд двойного слоя и, следовательно, смачиваемость металла. Зависимость смачиваемости от поляризации имеет большое значение и при электролизе расплавленных солей [5].

Аналогичное явление изменения краевого угла смачивания при изменении потенциала электрода происходит и в том случае, если вместо пузырька газа на поверхность металла нанесена капля масла или другой несмешивающейся с водой органической жидкости (рис. 97). Если поверхность металла с сидящей на ней каплей масла поляризовать, то происходит изменение формы капли, а затем частичный и в конце концов полный отрыв капли от электрода. Процесс отрыва капли зафиксирован на фотографиях рис. 98. При сильной поляризации происходит полное очищение электрода от масла за счет увеличения смачиваемости электрода раствором. Это явление аналогично известному явлению втягивания диэлектрика с большой диэлектрической постоянной в поле между обкладками конденсатора. При наличии на поверхности зарядов двойного слоя тело с большой диэлектрической постоянной—вода—выталкивает с поверхности масло, подобно тому, как она выталкивает и адсорбированные молекулы органических соединений [8].

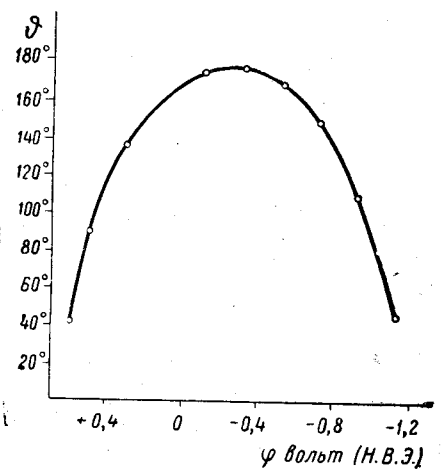


Рис. 97. Зависимость краевого угла капли толуола, сидящей на ртути в 1 н. растворе Na_2SO_4, от потенциала металла

Описанные эффекты объясняют следующие явления. В хлорном электролизе применяются графитовые аноды, которые, как упомянуто выше, сильно разрушаются при условиях большой смачиваемости. Для защиты от разрушения применяют пропитывание их маслом. Однако, если электрод пропитан жидким, например, вазелиновым маслом, последнее при поляризации вытесняется раствором электролита, который проникает в графит через капилляры. Если же анод пропитан таким веществом, которое не удаляется даже из пор, лежащих у поверхности (например, парафином), то потенциал такого электрода из-за большой плотности тока сильно возрастает (примерно на 1 *в*), что приводит и в этом случае к быстрому разрушению электрода. При правильной пропитке поверхность и часть пор вблизи поверхности электрода освобождаются от масла, а дальше вглубь электролит не проникает [6].

На увеличении смачиваемости при поляризации основаны также технические способы катодного и анодного обезжиривания металлов, широко применяемые в металлообрабатывающей промышленности. Обезжиривание металлов производится при подготовке поверхности металла к про-

цессам электрохимического покрытия металлами и к некоторым процессам обработки поверхности металлов. Катодному обезжириванию способствует попадание пузырьков водорода на границу между слоем масла

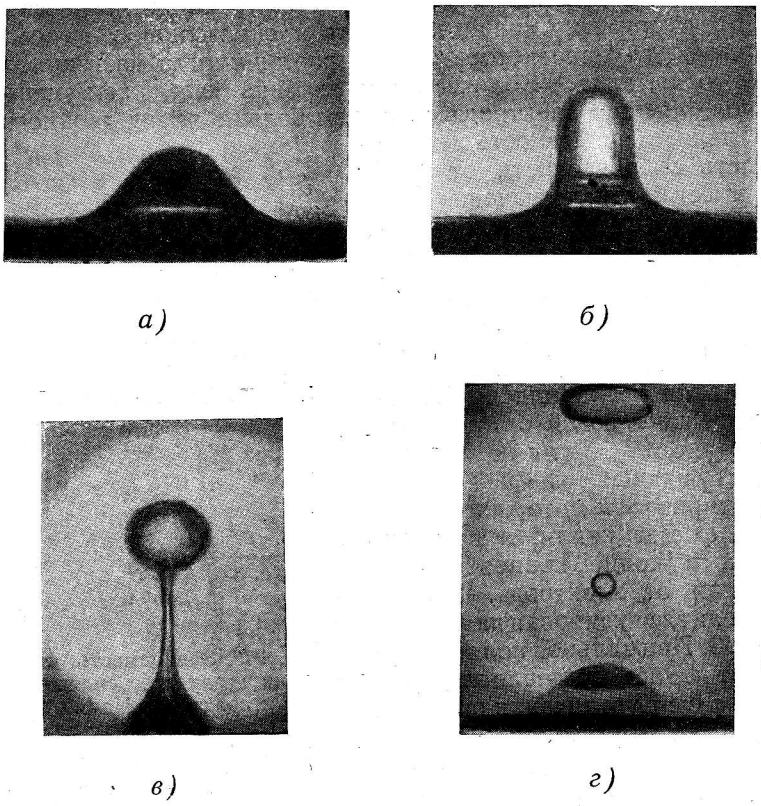


Рис. 98. Изменение формы и отрыв капли масла от электрода при наложении отрицательного потенциала (фотография, натуральная величина)

и раствором: гидростатическое поднятие пузырька вместе с некоторым количеством масла, к которому он прилип, приводит к дополнительному очищению поверхности металла [8].

§ 4. ЗАВИСИМОСТЬ СМАЧИВАЕМОСТИ ОТ ПОТЕНЦИАЛА И ФЛОТАЦИЯ

Отрыв пузырьков от поверхности металла является как бы обращением элементарного акта флотации. При флотации пузырек должен прилипнуть к поверхности флотируемой частицы и не отрываться от нее. Между механизмами этих двух групп явлений существуют интересные взаимоотношения.

Как уже было указано, на основании математического анализа выводов из уравнения (249) можно определить предельные размеры пузырька который еще удерживается горизонтальной поверхностью твердого тела при данной величине θ. Одновременно, очевидно, мы определяем и его максимальную подъемную силу, т. е. максимальный вес частицы, которая может быть флотирована пузырьком,—поднята им на поверхность жид-

кости. Проверка соотношения между краевым углом смачивания и размерами отрывающегося пузырька, которая могла быть выполнена благодаря сильной зависимости величины краевого угла от поляризации металла, представила, таким образом, существенный интерес и для развития теории флотации.

Уменьшение краевого угла, облегчающее отрыв пузырька, затрудняет флотируемость твердого тела. Поэтому в некоторых случаях при флотации наблюдается совершенно такая же зависимость флотируемости от заряда поверхности, какую мы нашли для размера отрывающихся пузырьков. Так, было показано, что порошки $BaSO_4$ и AgJ флотируются лучше всего вблизи своей изоэлектрической точки, когда их поверхность несет лишь незначительный заряд. Величину заряда поверхности в этом случае можно менять изменением состава раствора [9].

Флотируемость частиц руды обычно обеспечивается введением в раствор флотореагентов, которые, адсорбируясь на поверхности руды, понижают ее смачиваемость, т. е. повышают краевой угол θ. Увеличение заряда поверхности может привести, как мы неоднократно видели, к прекращению адсорбции органического вещества и, таким образом, к уменьшению флотируемости. На этом основано в некоторых случаях действие так называемых подавителей флотации, которые, будучи добавлены в раствор, изменяют разность потенциалов на поверхности минеральной частицы так, что плотность ее заряда возрастает. Избирательное подавление флотации создает возможность разделения различных минералов при флотационном процессе [10].

Нужно, однако, заметить, что явления флотации во всей их сложности нельзя объяснить только с точки зрения представлений о равновесии поверхностных сил. Для того чтобы произошел элементарный акт флотации, пузырек, встречающийся с частицей, должен успеть прилипнуть к ней за короткое время столкновения. Можно показать, что в случае неполного смачивания, т. е. при существовании конечного краевого угла, устойчивыми являются либо относительно толстые слои жидкости между твердой и газообразной фазой, либо очень тонкий слой молекулярных размеров. Слои промежуточных толщин неустойчивы. При приближении пузырька к поверхности твердого тела, находящейся под раствором, слой раствора между поверхностью и пузырьком сначала постепенно утоньшается, пока не приходит в неустойчивое состояние; после этого слой разрывается, что и приводит к прилипанию пузырька. Существенное значение имеет, таким образом, кинетика процесса прилипания. Наблюдения над прилипанием пузырьков к поверхности ртути показали, что чем меньше концентрация электролита и чем больше заряд поверхности, тем медленнее прилипает пузырек. Стабилизирующее действие заряда двойного слоя на пленку воды вызвано, в основном, электрическим отталкиванием ионов двойного слоя от свободной поверхности воды, препятствующим ее утоньшению [11].

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ V

1. A. Coehn, Z. Elektrochem., **29**, 1 (1923).
2. См., например, С. Фриш и А. Тиморева, Курс общей физики, **I**, 388 (1951).
3. Б. Н. Кабанов и А. Н. Фрумкин, ЖФХ **4**, 539 (1933).
4. А. Н. Фрумкин, А. В. Городецкая, Б. Н. Кабанов и Н. И. Некрасов, ЖФХ, **3**, 351 (1932); А. В. Городецкая и Б. Н. Кабанов, ЖФХ, **4**, 529 (1933).
5. H. Wartenberg, Z. Elektrochem. **41**, 448 (1935); А. И. Беляев. «Труды второй Всесоюзной конференции по электрохимии», стр. 253. Киев, (1949).

6. В. В. Стендер, Электролитическое производство хлора и щелочей, ОНТИ, 170 (1935); В. С. Иоффе и М. М. Строганов, Z. Elektrochem., **42**, 82 (1936).
7. Р. Х. Бурштейн и И. Е. Веселовская, Сборник статей по щелочным элементам воздушной деполяризации, Гос. Энерг. Изд., 57 (1947).
8. Б. Н. Кабанов, ЖФХ, **4**, 549 (1933).
9. Д. Л. Талмуд и Н. М. Лубман, ЖФХ, **1**, 411 (1930); А. Н. Фрумкин и А. Д. Обручева, «Труды Химического института им. Карпова», № 6, 61 (1927).
10. Новые исследования по теории флотации, Сборник под ред. П. А. Ребиндера, ОНТИ (1937); А. Н. Фрумкин, Физико-химические основы флотации, «Успехи химии», **2**, 1 (1933); О. С. Богданов, Флотация (вопросы теории и практики), Металлургиздат (1945).
11. А. Н. Фрумкин и А. В. Городецкая, ЖФХ, **12**, 337, 511 (1938).

Глава VI

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

§ 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Процессы электроосаждения металлов, равно как и обратные процессы анодного растворения металлов, имеют большое практическое значение. Первое практическое применение электроосаждения металлов—гальванопластика—было открыто русским академиком Б. С. Якоби в 1837 г [1]. Открытие Б. С. Якоби привело к развитию новой отрасли техники—гальваностегии; впоследствии способ гальванического покрытия получил широкое распространение, в частности для защиты металлов от коррозии. Электрохимическое осаждение металлов применяется в гидроэлектрометаллургии. Сочетание анодного растворения с последующим электроосаждением лежит в основе рафинировки металлов электролизом. Большое значение имеют те же реакции и в процессах, протекающих на электродах аккумуляторов и элементов. Важнейшие способы получения таких металлов, как алюминий и магний, основаны на выделении их электрическим током из расплавленных электролитов. Большую роль в развитии промышленного использования реакций электроосаждения и электролиза расплавов в нашей стране сыграли исследования ряда электрохимиков: П. П. Федотьева, Н. А. Изгарышева, Ю. В. Баймакова, П. Ф. Антипина, А. Ф. Алабышева, Н. П. Федотьева, Н. Т. Кудрявцева и других.

В настоящем изложении мы ограничимся рассмотрением механизма электродных процессов, идущих в растворах электролитов, и не будем касаться электролиза расплавов.

Процессы катодного выделения и анодного растворения в случае твердых металлов обладают по сравнению с другими электрохимическими реакциями некоторыми особенностями, связанными с тем, что конечные или исходные вещества находятся в кристаллическом состоянии. Однако раньше, чем рассматривать эту сторону проблемы электроосаждения, следует рассмотреть вопрос о кинетике разряда ионов металла в тех условиях, когда металл выделяется не в кристаллическом, а в жидком состоянии. Изучение этого вопроса поможет в дальнейшем выявлению особенностей, связанных с кристаллическим строением электрода.

§ 2. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ НА ЖИДКОМ КАТОДЕ

Для изучения механизма разряда ионов металлов большой интерес представляет ртутный электрод, на котором выделение металлов происходит с образованием амальгам, например, амальгамы цинка или меди.

Имеющиеся экспериментальные данные приводят к выводу, что реакции разряда и образования металлических ионов на ртутном электроде протекают во многих случаях со значительной скоростью. Поэтому поляризационные явления, которые здесь наблюдаются, в существенной своей части связаны с концентрационной поляризацией.

Вывод формулы полярографической волны, соответствующей обратимому процессу, как было показано в главе I, основан на предположении, что скорости процессов разряда иона и ионизации металла достаточно велики и что скорость всего электродного процесса определяется скоростью диффузии восстанавливающегося вещества к электроду. Формула эта хорошо оправдывается на опыте в случае разряда многих металлических ионов, что является подтверждением правильности сделанного предположения.

Исключением являются некоторые металлы (например, группы железа), о которых будет сказано ниже.

При исследовании с помощью более совершенных экспериментальных методов можно, однако, обнаружить, что для целого ряда металлов реакция разряда ионов на ртути протекает хотя и с относительно большой, но измеримой скоростью. Чтобы сделать электрохимическую поляризацию доступной исследованию, в таких случаях желательно применять относительно большие плотности тока. Необходимо поэтому по возможности избежать обеднения раствора реагирующими ионами вблизи поверхности электрода, которое наступает при длительном пропускании постоянного тока большой плотности, иначе говоря, необходимо снизить значение концентрационной поляризации. Такой результат может быть достигнут применением переменного тока.

В главе I было показано, что в отсутствие заметной электрохимической поляризации при наложении переменного тока наблюдается определенная зависимость амплитуды колебаний потенциала и сдвига фаз от частоты. Электрохимическая поляризация проявляет себя в этом случае как некоторое дополнительное сопротивление, включенное между электродом и раствором, и измерение зависимости амплитуды и сдвига фаз от частоты позволяет ее обнаружить [2].

Другой метод заключается в определении изменения потенциала электрода при пропускании постоянного тока в течение короткого промежутка времени. При этом обеднение раствора не успевает еще распространиться на большое расстояние от электрода, что позволяет осуществить относительно высокие плотности тока и выяснить, сопровождается ли процесс электрохимической поляризацией. Через определенный промежуток времени направление тока меняется на обратное и определяется изменение потенциала при анодном процессе. Удобный прибор, основанный на этом принципе, был сконструирован А. Т. Ваграмяном и использован им для исследования поляризационных явлений при электроосаждении твердых металлов [3].

Я. Гейровский применял подобный метод к изучению процессов разряда катионов различных металлов на ртутном электроде [4]; при этом изменение потенциала наблюдалось при помощи осциллографа, что позволяло применять короткие импульсы тока. В отсутствие разряжающихся

ионов запись изменения потенциала при пропускании импульсов тока переменного направления дает, очевидно, катодные и анодные кривые заряжения поверхности ртути. В присутствии таких ионов при потенциале, при котором делается возможным электродный процесс, подводимый ток начинает тратиться на разряд ионов (катодная кривая) или на ионизацию атомов металла образовавшейся амальгамы (при снятии анодной кривой); при этом на кривой зависимости потенциала от времени появляется задержка. С течением времени, вследствие обеднения приэлектродного слоя, ток разряда уменьшается, и подводимый ток оказывается достаточно большим, чтобы вызвать дальнейшее смещение потенциала. На рис. 99*а* пунктиром изображены катодная и анодная кривые заряжения ртути, снятые осциллографически; сплошные кривые изображают зависимость потенциала от времени в присутствии ионов свинца в растворе, причем левая кривая соответствует катодному процессу разряда ионов свинца, а правая—ионизации образовавшейся амальгамы свинца. Задержки на катодной и анод-

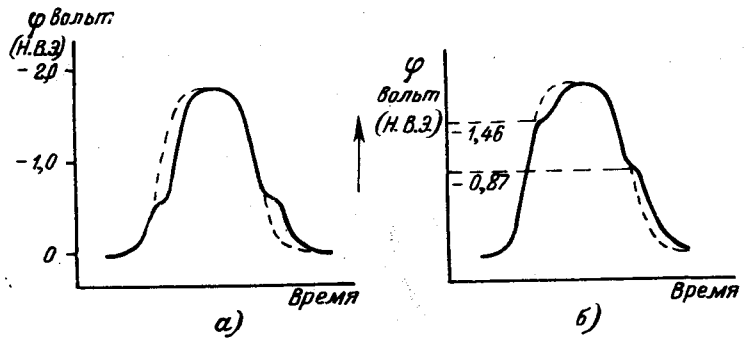


Рис. 99. Обратимые и необратимые явления при разряде металлических ионов на поверхности капельного ртутного электрода. Пунктирные кривые—осциллографическая запись изменения потенциала во времени в отсутствие разряжающихся ионов. Сплошная кривая на рис. *а*—то же в присутствии ионов Pb^{++}; сплошная кривая на рис. *б*—то же в присутствии ионов Zn^{++}

ной кривой наблюдаются при одном и том же потенциале, что указывает на обратимость процесса (отсутствие электрохимической поляризации). Иная картина наблюдается для растворов, содержащих ионы Zn^{++} (рис. 99*б*). Потенциал разряда в этом случае сильно сдвинут в сторону более отрицательных значений, в то время как потенциал ионизации сдвинут в обратную сторону; такой сдвиг указывает на существование значительной электрохимической поляризации при этих процессах.

Разряд ионов Tl^{+}, Ag^{+} Hg_2^{++}, Cd^{++}, Cu^{+}, Pb^{++} протекает практически обратимо, в то время как при осаждении металлов на ртутном электроде из растворов солей Zn^{++}, Mn^{++}, Cr^{++} и растворов плюмбитов наблюдается заметная необратимость процесса.

Гейровский высказал предположение, что поляризация при разряде иона Zn^{++} связана с накоплением промежуточного одновалентного иона, который замедленно распадается на ион Zn^{++} и атом Zn:

$$Zn^{++} + e \longrightarrow Zn^{+} \qquad (А)$$

$$2Zn^{+} \longrightarrow Zn^{++} + Zn \qquad (Б)$$

Однако, согласно изложенному в главе о реакциях восстановления и окисления (см. главу IV), электровосстановление гипотетического не-

устойчивого однозарядного иона Zn^+ должно, вероятно, идти легче, а не труднее реакции (А), и естественнее предположить, что в случае разряда ионов цинка электрохимическая поляризация связана с первым элементарным актом электродного процесса (А), а не с последующими стадиями [32]. Можно предположить, что подобные же соотношения имеют место и при замедленном разряде других металлических ионов, хотя имеется еще недостаточное количество данных для окончательных выводов.

Значительные перенапряжения наблюдаются при осаждении из водных растворов на поверхности ртутного электрода металлов группы железа. Перенапряжение при этом является приближенно линейной функцией от логарифма плотности тока: $\eta = a + b \lg i$. Зависимость перенапряжения от логарифма плотности тока для случая выделения никеля из раствора $NiSO_4 + H_3BO_3$ приведена на рис. 100 [5]. Весьма вероятно, что относительно высокое перенапряжение, наблюдаемое для этих металлов, связано с замедленностью стадии разряда ионов. Однако высказывались и другие предположения. Так, полагали, что при выделении железа на ртутном катоде металл получается сначала в «активном», высокодисперсном состоянии, так как он очень мало растворим в ртути [6]. Высокое содержание энергии в таком «активном» железе и приводит по этому предположению к ненормально большой поляризации электрода. Это обстоятельство, возможно, имеет некоторое значение; однако, как уже было указано, заметная поляризация наблюдается и при разряде ионов металлов, достаточно хорошо растворимых в ртути, как, например в случае цинка. С другой стороны, при выделении металлов группы железа в твердом кристаллическом состоянии (рис. 100, кривая 2) при условиях, исключающих возникновение высокодисперсной системы, разряд ионов требует также относительно большого сдвига потенциала (см. также § 4).

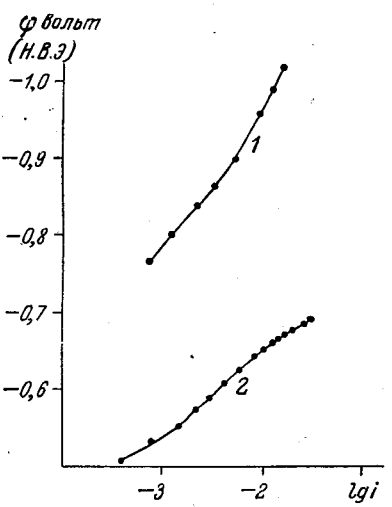


Рис. 100. Поляризация при разряде ионов Ni^{++} из раствора $NiSO_4 + H_3BO_3$. Кривая *1*—ртутный катод; кривая *2*—никелевый катод

Помимо поляризационных измерений к исследованию кинетики процессов разряда металлических ионов на ртутном электроде может быть с успехом применен метод изотопных индикаторов [29]. Использование их основано на тех же принципах, что и использование дейтерия при исследовании процесса разряда ионов водорода. Если привести амальгаму какого-нибудь металла; например, цинка, содержащую радиоактивный цинк, в соприкосновение с раствором соли цинка, то по возрастанию радиоактивности раствора во времени можно судить о скорости обмена и, следовательно, о величине тока обмена между амальгамой и раствором, равного скорости разряда ионов Zn^{++} или ионизации амальгамы цинка при равновесном потенциале.

Если соответствующие электрохимические процессы происходят с достаточной быстротой, то токи обмена могут быть очень велики. Так, величина тока обмена в 2 н. $ZnSO_4$ доходит до 0,08 $a/см^2$. Введение в раствор комплексообразователей, например KCN, приводит к резкому снижению величины тока обмена.

§ 3. ЯВЛЕНИЯ, НАБЛЮДАЕМЫЕ ПРИ ВОЗНИКНОВЕНИИ И РОСТЕ НОВОЙ ФАЗЫ

В тех случаях, когда в результате процесса электроосаждения появляется новая фаза, условия разряда ионов приобретают характерные особенности. В начальный момент появления новой фазы особенности эти выступают как в случае возникновения твердого металлического кристалла, так и при возникновении капли жидкого металла, например, ртути; однако при дальнейшем росте поверхность кристалла и поверхность жидкости в некоторых отношениях ведут себя по-разному. Точки жидкой поверхности в среднем энергетически равноценны, поэтому безразлично, в какой точке на поверхности жидкого металла осаждается атом, образующийся при разряде иона. Иначе обстоит дело, когда в результате электроосаждения ионов растет кристалл твердого металла.

Прежде чем перейти к обсуждению условий протекания процесса возникновения и роста металлических кристаллов в результате разряда ионов (процесса электрокристаллизации), напомним некоторые основные представления о механизме обычной кристаллизации, не сопровождающейся переходом электричества через границу раздела. Основы этого направления науки были заложены работами Дж. В. Гиббса и русского ученого Г. В. Вульфа. В последние десятилетия теория зарождения и роста кристаллов получила значительное развитие благодаря исследованиям Фольмера, Странского и др. Здесь мы сможем коснуться лишь немногих и притом самых элементарных сторон этого важного вопроса [7, 8, 9].

Характерной и давно известной особенностью процесса возникновения новой фазы является существование начального пересыщения. Предположим, что мы хотим путем охлаждения вызвать кристаллизацию соли из раствора. Если растворимость соли падает с понижением температуры, то, охлаждая раствор, мы можем достигнуть такого состояния, при котором концентрация раствора соответствует насыщению, т. е. раствор может находиться в равновесии с твердым кристаллом. При этом, однако, еще не начнется выделение новой фазы. Для осуществления его в измеримый промежуток времени необходимо, чтобы концентрация раствора превысила в некотором определенном отношении равновесную концентрацию, или, как принято говорить, чтобы была достигнута некоторая степень пересыщения. Пересыщение в значительной мере снижается, если в раствор ввести кристаллик того же вещества, на котором может происходить дальнейшее отложение из раствора. Облегчение кристаллизации может быть вызвано и другим твердым телом, если его кристаллическая решетка достаточно близка к решетке выделяющихся кристаллов, в частности, если оно может образовывать изоморфные смеси с веществом, выделяющимся из раствора.

Явление пересыщения объясняется следующим образом. Условие равновесия между двумя фазами определяется равенством химических потенциалов каждого компонента в обеих фазах. Химический потенциал кристалла, образующегося в условиях, близких к равновесным, должен быть поэтому равен химическому потенциалу того же вещества в насыщенном растворе. Однако химический потенциал кристалла, если он достаточно мал, зависит от его размеров; при сильном уменьшении размера кристалла величина химического потенциала увеличивается. Это происходит вследствие того, что в маленьком кристалле относительно велика доля атомов, находящихся на поверхности и менее прочно связанных с остальными атомами, чем атомы в середине кристалла. Поэтому маленькие кристаллы неустойчивы по отношению к насыщенному раствору, находящемуся в равновесии с большими кристаллами. Очень маленькие кристаллы,

образовавшиеся в таком растворе вследствие случайных флюктуаций концентрации, вновь распадаются. Для того чтобы кристалл мог расти в растворе, даже если концентрация последнего больше концентрации насыщения, необходимо, чтобы размеры кристалла превысили некоторую критическую величину, при которой его химический потенциал сделается равным химическому потенциалу растворенного вещества в окружающей среде, т. е. при которой раствор сделается насыщенным по отношению к кристаллу данного размера. Таким образом, процесс возникновения кристалла начинается с создания зародыша минимальной величины, для чего необходимо затратить некоторую работу (см. ниже). Очевидно, что работа эта будет тем меньше, и, следовательно, возникновение зародыша тем вероятнее, чем меньше критические размеры зародыша. Выполнение этого условия делается возможным при возрастании химического потенциала растворенного вещества, т. е. при увеличении степени пересыщения раствора. Отсюда следует, что облегчение начала кристаллизации при увеличении пересыщения связано с тем, что критические размеры зародыша, а следовательно, и работа, необходимая для его создания, уменьшаются по мере увеличения пересыщения, а вероятность его возникновения увеличивается.

Изложенные до сих пор выводы не связаны с закономерностью расположения атомов в кристаллической решетке и поэтому в равной степени применимы и к случаю возникновения жидкой фазы, например, капелек из пересыщенного пара. Рассмотрим количественные соотношения сначала на последнем примере, так как они в этом случае оказываются более простыми. Обозначим концентрацию насыщенного при данной температуре пара через c_s. Тогда радиус r капельки, которая может находиться в равновесии с пересыщенным паром концентрации c при той же температуре и которая, следовательно, может служить зародышем для роста больших капель, определяется соотношением Томсона (Кельвина)*:

$$RT \ln \frac{c}{c_s} = \frac{2\sigma v}{r}, \tag{251}$$

где σ—поверхностное натяжение жидкости, а v—ее молекулярный объем. Это соотношение легко выводится термодинамическим путем. Для создания такой капли зародыша из окружающей среды необходимо затратить работу A, равную

$$A = \frac{1}{3}\sigma S, \tag{252}$$

где S—поверхность капли, равная $4\pi r^2$. На первый взгляд может показаться непонятным, что эта работа равна $\frac{1}{3}\sigma S$, а не σS. Последнее было бы, действительно, правильно, если бы капля образовывалась из жидкой фазы, или, при постоянном объеме системы, из насыщенного пара, находящегося в равновесии с жидкой фазой, имеющей плоскую поверхность. При образовании капли из пересыщенного пара можно, однако, сначала выиграть работу, переведя его из пересыщенного состояния в состояние насыщения. Этот выигрыш равен $RT\ln\frac{c}{c_s}$ на моль и, следовательно, составляет

$$\frac{4}{3}\frac{\pi r^3}{v} RT \ln \frac{c}{c_s} \tag{253}$$

* См., например, Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, Гос. изд-во тех.-теор. лит-ры, М.—Л., 1947, стр. 27; Э. К. Райдил, Химия поверхностных явлений, Гос. изд-во тех.-теор. лит-ры, Л., 1936, стр. 36.

для количества вещества, необходимого для образования капли с радиусом r. Подставляя в выражение (253) значение $RT\ln\frac{c}{c_s}$ из уравнения (251), получаем

$$\frac{4}{3}\frac{\pi r^3}{v}RT\ln\frac{c}{c_s}=\frac{8}{3}\pi r^2\sigma=\frac{2}{3}\sigma S. \tag{254}$$

Вычитая величину $\frac{2}{3}\sigma S$ из величины работы σS, которую нужно затратить для образования капли из насыщенного пара, мы получаем приведенное в уравнении (252) значение A. Подставляя в (252) значение $S=4\pi r^2$, вычисленное при помощи уравнения (251), получаем

$$A=\frac{16\pi\sigma^3v^2}{3R^2T^2\left(\ln\frac{c}{c_s}\right)^2}. \tag{255}$$

Из уравнения (255) явствует, что работа образования зародыша уменьшается по мере увеличения степени пересыщения $\frac{c}{c_s}$, что вполне понятно, так как при этом уменьшаются размеры капли-зародыша.

Из статистической механики следует, что между работой A, необходимой для образования капли, и вероятностью этого события W существует соотношение

$$W=B\cdot e^{-\frac{A}{kT}}, \tag{256}$$

где k—постоянная Больцмана, т. е. $\frac{R}{N}$ (N—число молекул в моле), а B—некоторый фактор, пропорциональности. Решающее значение для величины W имеет выражение в показателе, откуда следует, что вероятность появления зародыша новой фазы должна резко возрастать при увеличении пересыщения.

Изложенные соображения сохраняют свою силу и для кристаллического зародыша, с той только разницей, что поверхностные натяжения различных граней в этом случае имеют различные значения. Поэтому, вместо выражения для A, приведенного в уравнении (252), нужно написать

$$A=\frac{1}{3}\sum\sigma_iS_i, \tag{257}$$

где суммирование проводится по всем равновесным граням кристалла*.

Значения работы образования зародыша — капли или кристаллика в уравнениях (252) и (257) относятся к случаю зародышей, которые возникают в объеме фазы. Эти значения могут быть существенно снижены (т. е. веро-

---

* Некоторое изменение нужно внести, очевидно, и в уравнение (251), так как понятие радиуса неприменимо к твердому кристаллику. Для кристаллика термодинамически равновесной формы можно всегда найти точку, расстояния которой h_1, h_2..., h_i от граней кристалла удовлетворяют условию

$$\frac{\sigma_1}{h_1}=\frac{\sigma_2}{h_2}=\ldots=\frac{\sigma_i}{h_i}, \tag{258}$$

где σ_1, σ_2... σ_i—поверхностные натяжения соответствующих граней (Г. Вульф). Значение $\frac{\sigma}{r}$ в уравнении (251) нужно заменить в случае кристаллика на любое из отношений $\frac{\sigma}{h}$:

$$RT\ln\frac{c}{c_s}=\frac{2\sigma_iv}{h_i}. \tag{259}$$

ятность появления зародыша может быть увеличена), если возникновение новой фазы имеет место на уже существующей поверхности раздела. Последнее обстоятельство опять легче всего пояснить на примере жидкой капли.

Предположим, что жидкая капля возникает не в объеме, а на твердой плоской стенке. Обозначим через σ_1 поверхностное натяжение жидкости, через σ_2—поверхностное натяжение твердой поверхности в атмосфере пара, через σ_{12}—пограничное натяжение на границе жидкость / твердое тело, через S_1—величину свободной поверхности капли и через S_{12}—величину поверхности раздела капля/ твердое тело. Тогда при помощи тех же рассуждений, которые приводят в случае свободной капли к уравнению (252), можно показать, что

$$A = \frac{1}{3}(\sigma_1 S_1 + \sigma_{12} S_{12} - \sigma_2 S_{12}). \qquad (260)$$

При полном смачивании $\sigma_2 = \sigma_1 + \sigma_{12}$, $S_1 = S_{12}$ и величина A обращается в нуль; в других случаях она будет снижена по сравнению со значением, которое определяется уравнением (252), причем это снижение тем больше, чем лучше смачивание твердой стенки жидкостью. Физический смысл этого эффекта заключается в том, что работа образования зародыша уменьшается благодаря выигрышу энергии, связанному с взаимодействием между частицами твердого тела и жидкости. Подобным же образом и появление трехмерного кристаллического зародыша облегчается присутствием твердой поверхности, причем величина этого снижения должна зависеть от природы поверхности, на которой происходит появление зародыша. Для того чтобы получить представление о влиянии природы поверхности, можно использовать уравнение (260), из которого видно, что работа A будет тем меньше, чем меньше величина σ_{12} на границе между уже имеющейся и вновь образующейся фазами. Поэтому сходство между кристаллическими решетками обоих фаз облегчает появление кристаллического зародыша.

Как видно из изложенного, явления при возникновении зародыша новой кристаллической фазы во многих отношениях аналогичны наблюдающимся при появлении капли, хотя между обоими случаями и могут существовать большие количественные различия, связанные хотя бы с тем, что поверхностное натяжение σ твердых тел имеет часто гораздо большие значения, чем жидких.

Существенное различие между жидкой и твердой фазой обнаруживается при рассмотрении условий их дальнейшего роста. В то время как в случае жидкой поверхности дальнейшее присоединение частиц к уже образовавшейся капле происходит беспрепятственно, образование каждого нового слоя на грани растущего кристалла представляет трудности, до некоторой степени сходные с теми, которые возникают при образовании зародыша кристалла. Это происходит потому, что различные положения атома (мы ограничимся здесь случаем атомной решетки) на грани растущего кристалла энергетически неравноценны. Поясним это на нескольких простейших примерах.

Представим себе грань кристалла кубической системы, разделенную на ряд элементарных ячеек наподобие шахматной доски. Рассмотрим различные положения атома на такой грани с точки зрения прочности их связи. Пусть атом, изображенный в виде кубика, находится на середине грани (рис. 101*а*); у такого атома только один ближайший сосед, а именно—тот атом, который находится под ним. Взаимодействие рассматриваемого атома с поверхностью в значительной мере определяется взаимодействием

с тем единственным атомом, который лежит непосредственно под ним, а не с более дальними атомами, входящими в состав кристаллической решетки. Очевидно, что положение атома, изображенное на рис. 101*а*, энергетически не выгодно. Положение посаженного атома более благоприятно, если он примыкает к уже законченному ряду (атом, отмеченный крестиком на рис. 101*б*), так как в этом случае у него имеются два ближайших соседа. Еще больший выигрыш энергии получается при посадке атома в положение, отмеченное крестиком на рис. 101*в*, когда атом продолжает

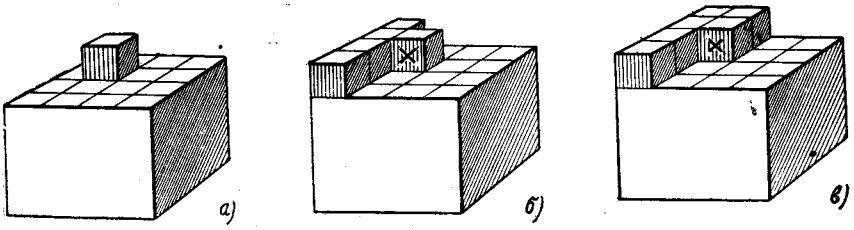


Рис. 101. Различные положения атома на растущей грани кристалла

начатый ряд, соприкасающийся с ранее заполненным; в этом случае атом имеет уже трех ближайших соседей. Если заполнение новой плоскости достаточной протяженности производить последовательно, ряд за рядом, то посадка подавляющего большинства атомов происходит в условиях, соответствующих последнему рассмотренному случаю (так называемому случаю повторяющегося шага).

Из изложенного ясно, что находящиеся на частично заполненной поверхности кристаллической грани атомы энергетически неравноценны; атомы, находящиеся по краям заполненного участка, обладают избытком свободной энергии по сравнению с атомами, находящимися в его середине.

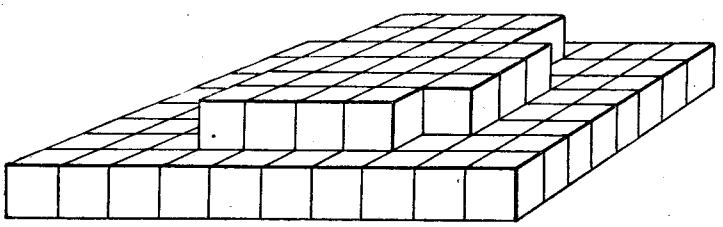


Рис. 102. Схематическое изображение двухмерного зародыша на растущей грани

В случае трехмерного тела энергетическая неравноценность атомов в объеме и на поверхности приводит к появлению поверхностного натяжения; для «двухмерных» тел, т. е. для образований, состоящих из одного молекулярного слоя, подобным же образом нужно ввести понятие краевого натяжения ρ. Произведение из величины краевого натяжения на длину периметра l, ограничивающего занятую часть поверхности грани (рис. 102), определяет избыток свободной энергии в таком двухмерном теле по сравнению с энергией, содержащейся в том же количестве вещества, но входящем в состав бесконечно протяженной заполненной плоскости. В интересующем нас случае двухмерного кристаллика величина ρ, естественно, зависит от направления линейной границы подобно тому, как величина σ зависит от ориентации грани кристалла.

Пользуясь этими представлениями, можно получить ряд соотношений, аналогичных уравнениям (251), (256) и (257), но относящихся к двухмерному кристаллику. Так, можно показать, что между величиной пересыщения и линейными размерами двухмерного кристаллика, термодинамически устойчивого при данном пересыщении, существует соотношение, аналогичное уравнению (251), в которое, однако, вместо величины поверхностного натяжения входит краевое натяжение ρ. Это соотношение определяет величину двухмерного кристаллика, который может служить в качестве зародыша для образования нового слоя на данной грани. Для работы образования такого зародыша A_1 получается выражение, которое только численным коэффициентом отличается от выражения для работы образования трехмерного зародыша (257):

$$A_1 = \frac{1}{2} \sum \rho_i l_i. \qquad (261)$$

Суммирование в правой части уравнения (261) нужно производить по всей длине периметра, ограничивающего двухмерный зародыш. Между вероятностью возникновения двухмерного зародыша и величиной A_1 существует соотношение, полностью аналогичное уравнению (256),

$$W_1 = B_1 e^{-\frac{A_1}{kT}}, \qquad (262)$$

где B_1—также некоторый фактор пропорциональности.

Изложенные соображения приводят к следующей картине роста кристалла. При некотором (небольшом) пересыщении на законченном слое могут достаточно часто возникать двухмерные зародыши нового слоя. Такой зародыш, быстро разрастаясь, заполняет всю поверхность новым слоем, на котором возникает новый зародыш и т. д. Таким образом, рост кристалла происходит послойно, причем каждый слой имеет толщину порядка молекулярных размеров.

В некоторых случаях, например, при росте кристаллов паратолуидина из его паров, усовершенствованными оптическими методами удалось действительно обнаружить появление одно- или двухмолекулярных слоев постоянной толщины на поверхности растущего кристалла. Чаще, однако, такие слои укрупняются в более толстые; ряд последующих слоев сливается в один общий слой, граница которого движется по поверхности растущей грани. Причина этого перехода к относительно большим толщинам слоев еще полностью не выяснена; на одной возможной причине этого явления мы остановимся ниже.

Необходимо заметить, что вся изображенная картина роста кристалла чрезвычайно упрощена. В частности, мы все время предполагали, что форма растущего кристалла идеально правильна. Растущие реальные кристаллы всегда обнаруживают отклонения от такого идеального строения, в особенности при заметных пересыщениях. Как показывает более детальная теория, наличие таких отклонений уменьшает работу образования двухмерных зародышей и снижает границу пересыщения, при которой еще возможен рост кристалла с заметной скоростью[9].

§ 4. ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РОСТ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ПРИ ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Основные выводы, к которым мы пришли при рассмотрении условий возникновения и роста кристаллов, могут быть перенесены на процессы электроосаждения. Однако в то время как при обычном процессе кристал-

лизации вероятность появления трехмерных и двухмерных зародышей определялась величиной пересыщения, в данном случае, когда для перехода частицы из раствора в решетку металла ей необходимо сообщить электрический заряд, роль пересыщения играет дополнительный (по отношению к равновесному) скачок потенциала на границе металл/раствор, т. е. поляризация электрода. Разность химических потенциалов вещества в состоянии равновесного зародыша и в массивной форме $\mu - \mu_s$ в случае кристаллизации из пересыщенных растворов равна $RT\ln\frac{c}{c_s}$ в случае электроосаждения эта величина может быть выражена через разность электрических потенциалов, т. е. через величину поляризации η_K. Таким образом, по уравнению (259)

$$\mu - \mu_s = nF\eta_K = \frac{2\sigma_i v}{h_i}. \qquad (263)$$

Это соотношение позволяет установить зависимость между размерами зародыша и величиной поляризации η_K, специфически связанной с возникновением зародыша[7]. В случае, если имеет место одновременно и обеднение раствора ионами металла, то величина η_K складывается с величиной концентрационной поляризации.

Соотношения (257) и (256), определяющие работу образования зародыша и вероятность его появления, сохраняют свою силу и при процессе электроосаждения. Таким образом, открывается возможность определения минимальной поляризации, при которой в доступный наблюдению промежуток времени может произойти выделение металла на чужеродной поверхности. Идя по этому пути, Фольмер рассчитал минимальное перенапряжение при выделении ртути из разбавленного раствора уксуснокислой ртути на угле. При этом нужно было внести поправку на то, что ртуть, хотя и очень мало, но все же несколько смачивает уголь и, следовательно, работа образования зародыша снижается. Вычисленное таким образом значение минимальной поляризации выделения равнялось 0,34 *в*; на опыте наблюдались значения около 0,2 *в*.

Использованные здесь представления до некоторой степени аналогичны упоминавшейся нами в главе V теории водородного перенапряжения, которая связывала поляризацию при выделении водорода с пересыщением, необходимым для образования пузырьков газа. Однако работа, необходимая для образования пузырька газа, относительно мала, и поляризацией, связанной с этим этапом процесса выделения водорода, можно пренебречь по сравнению с электрохимической поляризацией, сопровождающей разряд иона водорода (за исключением того случая, когда выделение газа происходит на катоде с очень низким перенапряжением). Иначе обстоит дело в рассмотренном здесь случае образования зародыша металлической фазы,—работа образования такого зародыша, в связи с высоким значением пограничного натяжения, велика, в то время как электрохимическая поляризация (например, при разряде ионов ртути) может быть очень мала.

Поляризационные явления при выделении новой кристаллической фазы исследовались А. Г. Самарцевым и К. С. Евстропьевым[10]. Согласно данным этих авторов, при электроосаждении твердых металлов на чужеродной основе с постоянной силой тока наблюдается зависимость потенциала катода от времени, подобная изображенной на рис. 103. Подводимое количество электричества тратится сначала на заряжение поверхности катода, потенциал которого смещается в отрицательную сторону (а также на образование адсорбированного слоя из атомов выделяющегося металла, см. ниже). Когда достигается некоторое «начальное перенапряжение»,

достаточное для выделения зародыша и появления центров кристаллизации, начинается разряд ионов металла. Так как рост уже возникшего кристалла может происходить со значительной скоростью при перенапряжении меньшем, чем то, которое необходимо для появления зародыша, то часть перенапряжения при этом снимается, и потенциал принимает менее отрицательное значение *.

Подставляя значение $\eta_К$ из уравнений (263) и (259) в уравнение (255), можно найти соотношение между величиной A и $\eta_К$:

$$A = \frac{16\pi\sigma^3 v^2 n^2 F^2}{3\eta_К^2}. \qquad (255а)$$

Из уравнений (255а) и (256) следует

$$W = Be^{-\frac{k_1}{\eta_К^2}}, \qquad (256а)$$

где k_1—постоянная величина. Полагая, что время τ, необходимое для появления зародыша на электроде при постоянном перенапряжении $\eta_К$, обратно пропорционально вероятности его появления W, болгарские ученые Р. Каишев, А. Шелудко и Р. Близнаков[11] подвергли уравнение (256 а) опытной проверке для случая выделения серебра на платиновом электроде, измеряя величину τ, и подтвердили его правильность.

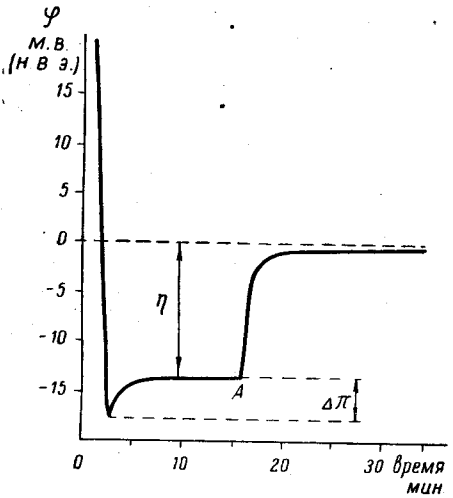


Рис. 103. Поляризационная кривая при электроосаждении металла на чужеродной поверхности; Δπ—начальное повышение перенапряжения, η—устойчивое перенапряжение при длительном протекании тока. Точка A соответствует моменту перерыва тока.

В случае начинающегося электроосаждения ионов на поверхности того же металла не всегда возможно непосредственное продолжение решетки основы, и процесс часто может идти только за счет образования новых трехмерных зародышей, как и при осаждении на чужеродной основе. Это может наблюдаться, например, в том случае, когда поверхность металла покрыта окисной пленкой; в других случаях, как будет показано ниже, для этого достаточно присутствия адсорбированных органических веществ.

При потенциалах, при которых образование трехмерного зародыша еще невозможно, ионы металла могут все же разряжаться с образованием атомов, адсорбированных на поверхности электрода или растворенных в его поверхностном слое. Явления эти во многих отношениях аналогичны образованию адсорбированных слоев водорода на платине при потенциалах, при которых еще не происходит выделения водорода в объем. Электрохимические свойства таких адсорбированных слоев могут быть с успехом изучены, как показали особенно работы, проведенные в лаборатории французского ученого Ф. Жолио-Кюри, при применении в качестве электролита растворов, содержащих соединения радиоактивных элементов в большом разбавлении [30].

* При осаждении металла на чужеродном катоде под действием тока постоянной силы в первый момент времени после включения тока, наряду с поляризацией из-за образования зародышей, могут наблюдаться заметные электрохимическая и концентрационная поляризации, связанные с тем, что плотность тока на вновь возникших очень небольших зародышах достигает значительных величин.

Количество высаженного вещества определяется в этом случае по радиоактивности, приобретенной электродом.

При росте возникшего зародыша вокруг него происходит обеднение раствора, т. е. возникает концентрационная поляризация, что затрудняет появление вблизи него новых зародышей. Поэтому при осаждении металла на катоде, на котором увеличением плотности тока создана возможность образования новых кристаллических зародышей, вокруг уже растущих кристаллов наблюдаются «дворики»,свободные от новых центров кристаллизации (рис. 104)[12].

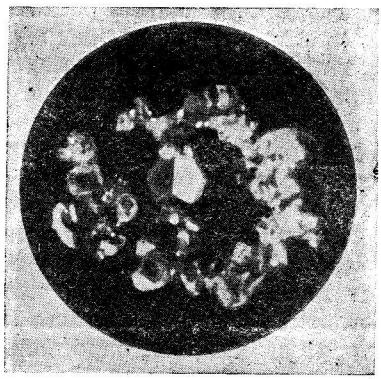


Рис. 104. Образование «дворика» вокруг растущего кристаллика вследствие снижения вероятности образования новых зародышей, вызванного обеднением раствора

Согласно Эрдеи-Грузу и Фольмеру, рост кристалла при электроосаждении, как и в случае обычной кристаллизации, происходит послойно за счет образования двухмерных зародышей, которые, разрастаясь, заполняют поверхность грани. Исходя из уравнений (261) и (262), можно связать вероятность появления двухмерного зародыша, а следовательно, и скорость роста кристалла, с поляризацией. В этом направлении было сделано несколько попыток[13], однако полученные соотношения до сих пор не получили достаточно широкого подтверждения при истолковании экспериментальных поляризационных кривых. Несомненно, что явления, которые наблюдаются при

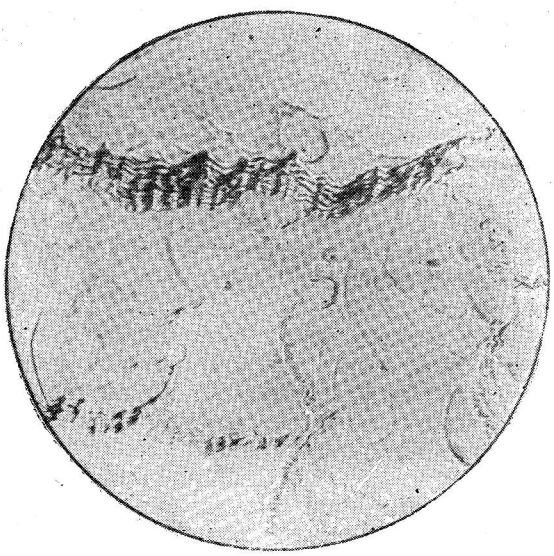


Рис. 105. Послойный рост грани базиса кристалла цинка (увеличено в 1280 раз)

росте реальных кристаллов, значительно сложнее той упрощенной картины, которая была рассмотрена выше.

Наблюдение над гранями растущих кристаллов показывает, что по поверхности грани распространяются не слои молекулярных размеров,

а относительно толстые «пакеты», хорошо видимые в микроскоп (рис. 105, по К. М. Горбуновой). Фронт роста такого пакета может иметь ступенчатое строение, хорошо заметное на рисунке, однако и отдельные ступеньки состоят из многих сотен или тысяч элементарных слоев. При помощи микрофотосъемки можно наблюдать движение фронта роста пакета по грани кристалла. У фронта роста пакета происходит быстрый разряд ионов металла и наступает обеднение раствора, вызывающее концентрационную поляризацию. Если пополнять убыль растворенного электролита, направляя, например, струю раствора на фронт роста, то можно влиять на направление распространения пакета[14].

Вопрос о том, почему отдельные элементарные двухмерные зародыши собираются в более толстые пакеты, представляет значительный интерес. Такое укрупнение должно несколько уменьшить поверхностную энергию растущего кристалла, и в этом смысле оно энергетически выгодно, однако вопрос о его молекулярном механизме остается неясным. Возможно, что существование явлений пассивации, о которых будет идти речь в § 5 этой главы, способствует почти одновременному появлению большого числа двухмерных зародышей, расположенных один над другим. Явления, наблюдающиеся при послойном росте, были разобраны К. М. Горбуновой и П. Д. Данковым с учетом работы, необходимой для образования двухмерного зародыша, и концентрационной поляризации[14].

Большое число исследований было посвящено выяснению зависимости поляризации от плотности тока при электроосаждении металлов. Истолкование и сопоставление полученных при этом результатов представляет значительные трудности, которые в первую очередь связаны с определением истинной величины плотности тока. На растущей грани разряд ионов в каждый момент времени происходит по фронту роста пакетов и, вероятно, по преимуществу в конце незаконченных рядов атомов, а не по всей поверхности грани. Кроме того, как будет еще разобрано ниже, обычно не все грани кристалла растут одновременно. Поэтому средние значения плотности тока, отнесенные к общей геометрической поверхности кристалла, часто не имеют определенного физического смысла. Тем не менее можно указать на ряд качественных выводов в этой области, которые были достаточно прочно установлены.

В ряде случаев поляризация при электроосаждении металлов очень мала и в значительной своей части является концентрационной поляризацией. Это было особенно детально показано для случая выделения серебра из растворов азотнокислого серебра[12]. По Н. Т. Кудрявцеву, поляризация имеет в основном концентрационный характер также и в случае осаждения цинка из цинкатных растворов[15]. О. А. Есин [16] считает, что при выделении цинка из комплексных цианистых растворов наблюдающаяся поляризация обусловлена замедленным разрядом, а при выделении меди из таких же растворов наблюдается только концентрационная поляризация. Преимущественно концентрационный характер и общая небольшая величина поляризации при выделении серебра из раствора $AgNO_3$ показывает, что работа образования двухмерного зародыша на незагрязненной грани растущего кристалла серебра мала. Температурная зависимость поляризации при электроосаждении металлов была исследована С. В. Горбачевым [31].

При электроосаждении металлов группы железа наблюдается значительная электрохимическая поляризация и, приближенно, линейная зависимость между величиной поляризации и логарифмом плотности тока, если величина поляризации значительна. Поляризация в этом случае, однако, несколько меньше, чем при выделении тех же металлов на ртут-

ном катоде (кривая 2 рис. 100,). При малых значениях поляризации, как и в случае выделения водорода, зависимость между поляризацией и плотностью тока линейная.

В. А. Ройтер, В. А. Юза и Б. С. Полуян сопоставили поляризацию при электроосаждении железа, которую они считают обусловленной медленностью стадии разряда, с поляризацией при электроосаждении цинка[18]. Чтобы избежать изменения поверхности, вызванного ростом кристаллов при процессе электроосаждения, авторы использовали осциллографический метод. Согласно этим авторам, разряд ионов железа при том же значении поляризации протекает в 1000 раз медленнее разряда ионов цинка.

Надо, однако, заметить, что поляризация при электроосаждении, например, никеля не может быть полностью сведена к замедленности стадии разряда[19].

Установление закономерностей, связывающих величину поляризации при электроосаждении металлов с другими физико-химическими свойствами, затрудняется не только неточностью определения истинной величины плотности тока, но также и сильным влиянием, которое оказывают на процесс электроосаждения окисные пленки, во многих случаях присутствующие на поверхности металлов и повышающие работу образования кристаллических зародышей по сравнению с работой образования их на чистой поверхности металла.

Мы до сих пор останавливались почти исключительно на отдельных элементарных стадиях процесса электроосаждения—разряде ионов, возникновении и росте отдельного кристалла. Вопросы, с которыми мы встречаемся при рассмотрении условий образования гальванических покрытий, гораздо более сложны.

Уже Б. С. Якоби указывал не необходимость детального исследования влияния условий электролиза на свойства металлических покрытий, получаемых электроосаждением. Начало современным исследованиям в этой области в нашей стране было положено работами Н. А. Изгарышева и его сотрудников. Практически применяемые покрытия образуются из большого числа мелких кристаллитов, которые во многих случаях обнаруживают определенную ориентировку в одном направлении. Для того чтобы покрытие обладало хорошими защитными свойствами, необходимо, чтобы имелось прочное сцепление кристаллитов между собой и с основой, на которую покрытие наносится; кроме того, в покрытии не должно быть пор. Характер осадка определяется, очевидно, условиями возникновения и роста отдельных кристаллитов, и все факторы, влияющие на эти процессы (как температура, состав и концентрация раствора, плотность тока, режим размешивания, наличие в растворе комплексообразующих веществ, повышающих электрохимическую поляризацию, присутствие адсорбирующихся органических соединений в виде истинного или коллоидного раствора), влияют и на качество возникающих осадков. Мы не можем здесь детальнее останавливаться на этих вопросах, которые рассматриваются в специальных курсах по гальваностегии.

К интересным выводам приводит исследование кристаллического строения металлопокрытий рентгенографическим, электронномикроскопическим и особенно электронографическим методами. Если электроосаждение происходит на поверхности металлического кристалла, то кристаллическая решетка осадка ориентируется таким образом, что слои атомов оказываются параллельными слоям атомов в исходном кристалле. Ориентирующее действие подкладки сказывается, если различие в постоянных решетки исходного металла и образующегося в процессе электроосаждения не слишком велико (не превышает примерно 15%); ориентация простирается на от-

носительно большие расстояния вглубь растущего осадка, составляющие десятые доли микрона или даже несколько микронов. На бо́льших расстояниях эффект этот исчезает, так что ориентировка кристаллитов определяется уже самим процессом электроосаждения и не зависит от структуры основы. Ориентирующее действие исчезает также при применении больших плотностей тока, когда возникают в большом числе беспорядочно ориентированные кристаллики[20].

Явления электроосаждения осложняются еще одним обстоятельством. При потенциалах, при которых происходит электроосаждение многих металлов, наряду с разрядом ионов металла может также происходить и разряд ионов водорода (в особенности, если значение pH раствора не слишком высоко). Относительное распределение тока между реакциями разряда ионов металла и водорода определяется отношением их концентраций в растворе, а также величиной водородного перенапряжения[21]. Одновременное выделение водорода не только снижает выход металла по току, но может привести также к нарушению условий роста и сцепления кристаллитов осадка. В некоторых случаях, когда высокое значение водородного перенапряжения препятствует выделению водорода в молекулярной форме, растворение водорода в решетке металла и образование адсорбированных слоев из атомов водорода может нарушить правильность кристаллической решетки металла. При осаждении сурьмы из кислых растворов с применением больших плотностей тока задержка роста кристаллов, вызванная присутствием адсорбированного и растворенного водорода, приводит к тому, что получающиеся осадки имеют аморфное строение. Растворенный водород сильно влияет на свойства электролитически осажденных Fe и Ni, замедляя анодный процесс перехода их в ионы[22].

§ 5. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Как сказано выше, электрохимическая реакция разряда ионов ряда металлов может протекать весьма быстро, однако беспрепятственное протекание этой реакции нарушается адсорбцией посторонних веществ на электроде, как, например, адсорбцией кислорода (образованием окисных слоев), а особенно адсорбцией органических соединений. Источником органических поверхностно-активных веществ бывают или специально введенные в раствор добавки или случайные загрязнения раствора. Процессы возникновения и роста металлических кристаллов весьма чувствительны к адсорбции органических веществ, и в ряде случаев получение осадков с определенными свойствами, например, блестящих осадков, становится возможным только при введении определенных поверхностно-активных соединений.

Ряд результатов, представляющих общий интерес, был получен при изучении сравнительно простой реакции электроосаждения серебра из раствора азотнокислого серебра. При этом особенно четко выступает явление, которое часто называют катодной пассивацией граней растущего кристалла[12], хотя механизм его и отличается от механизма обычной пассивации металлов, о которой будет идти речь в следующей главе.

Явление это может наблюдаться, например, в следующих условиях. Предположим, что мы во время роста кристалла серебра на некоторое время прерываем ток. Если затем включить его вновь, то перенапряжение оказывается повышенным. Увеличение перенапряжения связано с тем, что характер роста изменился. Вместо того чтобы продолжался рост грани

кристалла, которая росла до выключения тока, на ней появляется новый кристаллик, который иногда можно микроскопически отличить от исходного. В других случаях, например, при более кратковременном перерыве тока, может оказаться запассивированной лишь часть растущей грани кристалла. Это явление зависит от присутствия в растворе посторонних адсорбирующихся веществ и исчезает при очень тщательной очистке раствора. На поверхности металла происходит адсорбция растворенных примесей, которые накапливаются на поверхности в относительно больших количествах при перерыве тока. Нормальный рост грани с образованием двухмерных зародышей делается при этом практически невозможным, и для продолжения роста нужно повысить потенциал до значения, при котором могут уже возникнуть новые трехмерные зародыши. Если часть поверхности остается незапассивированной, то и в этом случае повышение эффективной плотности тока приводит к возрастанию перенапряжения[12].

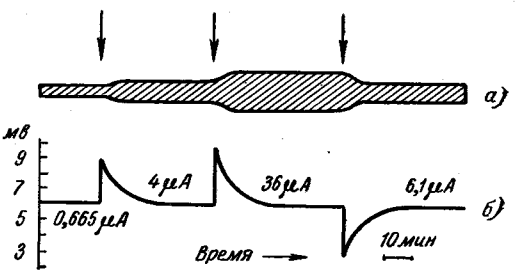


Рис. 106. Изменение диаметра растущего кристалла серебра (*а*) и поляризации при изменении силы тока (*б*). Моменты увеличения и уменьшения силы тока указаны стрелками

Влияние адсорбции примесей сказывается и при нормальном росте без перерыва тока. Если осаждение серебра из раствора азотнокислого серебра ведется при слабом токе, то на электроде растет лишь один кристаллик, и рост его совершается так, что образуется тонкая нить (дендрит). Такая форма роста зависит от различия адсорбируемости поверхностноактивных веществ на разных гранях кристалла. Те грани кристалла, на которых вещество сильно адсорбируется, не растут, а грань с относительно чистой поверхностью растет беспрепятственно[12].

Характерное явление, установленное А. Г. Самарцевым[24], наблюдается при изменении силы тока. Естественно было бы ожидать, что при увеличении силы тока скорость роста нити увеличится. В действительности этого, однако, не происходит. При переходе к большей силе тока, по крайней мере в некотором интервале значений, сечение кристаллика растет пропорционально току (рис. 106*а*, по А. Т. Ваграмяну), так что плотность тока, а следовательно, и скорость роста, остаются постоянными.

Согласно А. Т. Ваграмяну[12] и К. М. Горбуновой[17], эту особенность электрохимического роста нитевидного монокристалла можно объяснить следующим образом. Вновь возникающая поверхность металла отравляется адсорбирующимся из раствора веществом с определенной скоростью. Если скорость возникновения новой поверхности меньше скорости пассивации, то дальнейшее выделение металла на этой поверхности становится невозможным. Поэтому, если уменьшить силу тока, то на краях растущей грани, где скорость пассивации больше в связи с более благоприятными условиями подачи адсорбирующихся веществ из раствора, наступает остановка роста, и фронт роста сужается, а линейная скорость роста нити возвращается к прежнему значению. Если, наоборот, увеличить силу катодного тока, то и на краях грани пассивация не успевает происходить, и грань будет расширяться, пока плотность тока и линейная скорость роста нити опять не станут прежними. Таким образом, с течением времени всегда устанавливается одна и та же определенная плотность тока, т. е.

определенная линейная скорость роста кристаллической нити, которая соответствует стационарным условиям пассивации.

Тот вывод, что растущая часть поверхности всегда имеет постоянную степень активности, был подтвержден А. Т. Ваграмяном поляризационными измерениями. При увеличении силы тока перенапряжение сначала резко возрастает, но затем по мере увеличения поверхности грани постепенно снижается до прежней небольшой величины; аналогичные изменения поляризации, но в обратной последовательности, происходят при уменьшении силы тока (рис. 106*б*).

Описанные здесь явления отравления не наблюдаются в растворах цианидов, в которых, как следует из непосредственных опытов, адсорбция органических веществ затруднена (повидимому, в связи с неблагоприятным для протекания адсорбционного процесса строением двойного слоя). Поверхность, которая уже запассивировалась при соприкосновении с раствором азотнокислого серебра, может быть вновь активирована погружением ее в раствор цианистого калия. При этом происходит десорбция органических веществ и после смывания цианистого калия может продолжаться нормальный рост в прежнем растворе[12].

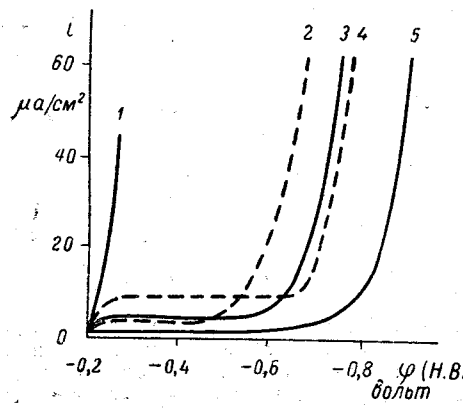


Рис. 107. Поляризационные кривые при электроосаждении олова в присутствии поверхностно-активных веществ: *1*—чистый раствор 0,25 н. $SnSO_4$, *2*—в присутствии 0,005 м. дифениламина, *3*—10 *г/л* крезолсульфоновой кислоты и 1 *г/л* желатины, *4*—0,005 м. α-нафтола, *5*—0,005 м. α-нафтола и 1 *г/л* желатины

Органические вещества могут влиять на процессы электроосаждения двумя путями. Если скорость адсорбции органического вещества достаточно мала по сравнению со скоростью образования новой поверхности, то, как видно из вышеизложенного, растет неотравленная часть поверхности. Перенапряжение изменяется только в зависимости от изменения истинной плотности тока, и в расчете на величину истинной плотности тока остается постоянным. При том значении перенапряжения, которое устанавливается в этих условиях, вероятность образования новых зародышей на запассивированной части поверхности слишком мала, так что на этой части поверхности рост прекращается.

Возможен и другой случай, когда скорость адсорбции достаточно велика и ионам приходится разряжаться на поверхности, покрытой адсорбированным слоем. При этом можно ожидать значительного повышения перенапряжения процесса электроосаждения. Н. А. Изгарышев и его сотрудники первыми изучили влияние поверхностно-активных веществ, особенно коллоидов, как, например, желатины, на поляризацию при разряде ионов металлов и отметили ряд характерных особенностей этого явления[23]. Н. А. Изгарышев считал, однако, что основной причиной изменения перенапряжения является комплексообразование ионов металлов с органическими веществами в объеме раствора.

Закономерности, которые наблюдаются при электроосаждении металлов на поверхности, покрытой адсорбированным слоем, были установлены в работах М. А. Лошкарева[25], в основу которых легло следующее на-

блюдение. Добавление некоторых поверхностно-активных веществ к солям олова вызывает образование мелкозернистых, плотных осадков. При этом особенно, если применять смесь нескольких поверхностно-активных веществ, как, например, β-нафтол + дифениламин + тимол, наблюдаются поляризационные кривые необычной формы: в широком интервале потенциалов величина тока остается постоянной независимо от поляризации и начинает резко возрастать лишь при дальнейшем повышении поляризации (рис. 107). Это предельное значение плотности тока намного меньше, чем величина предельного тока диффузии в условиях опыта, и не может быть объяснено обеднением раствора.

В дальнейшем было обнаружено, что такие же явления наблюдаются не только в случае электроосаждения металлов (свинца, меди, висмута,

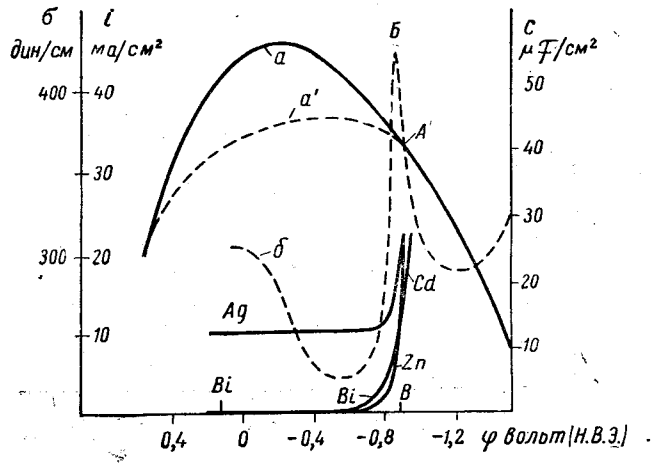


Рис. 108. Поляризационные кривые, измеренные на ртутном капельном электроде в 0,05 н. растворах солей Bi, Cd, Zn и Ag в присутствии 0,1 н. H_2SO_4 и поверхностно-активных добавок. Подъем поляризационных кривых происходит при потенциале В, соответствующем границе области адсорбции. При этом же потенциале на кривой дифференциальной емкости *б* имеется максимум *Б* и сливаются (в точке *А*) электрокапиллярные кривые чистого раствора Na_2SO_4 (*а*) и того же раствора, насыщенного β-нафтолом, тимолом и дифениламином (*а'*)

кадмия) в твердом виде, но также и при выделении ряда металлов на ртутном капельном электроде. Сопоставление поляризационных кривых с измерениями емкости показало, что возрастание плотности тока наблюдается в области потенциалов, в которой находится максимум на кривой емкости (рис. 108). Как было изложено в введении, появление резкого максимума на кривой зависимости емкости от потенциала показывает границу области адсорбции органического вещества. Эта область, как видно из рис. 108, является в то же время областью низких значений предельного тока. Таким образом, низкий предельный ток наблюдается только в присутствии адсорбированного слоя. Когда благодаря увеличению отрицательного скачка потенциала адсорбированный слой исчезает, сила тока возрастает. Этот вывод применим как к случаю жидкой, так и к случаю твердой поверхности металла.

Можно было бы предположить, что в адсорбированном слое имеются поры и что разряд ионов происходит только в этих порах. Этому допущению

противоречит, однако, то обстоятельство, что действие поверхностно-активных веществ на разряд металлических ионов весьма избирательно. Так, например, для большого числа органических добавок (хотя и не для всех) оно мало или совсем не сказывается в случае разряда ионов ртути или одновалентного таллия. Легко показать, что присутствие этих ионов не разрушает адсорбционной пленки. Действительно, в присутствии октилового спирта при электровосстановлении раствора, содержащего одновременно ионы $S_2O_8^{--}$ и Hg_2^{++}, адсорбированный слой октилового спирта полностью задерживает разряд ионов $S_2O_8^{--}$ и, следовательно, не нарушен. Несмотря на это, разряд ионов ртути происходит беспрепятственно (рис. 109).

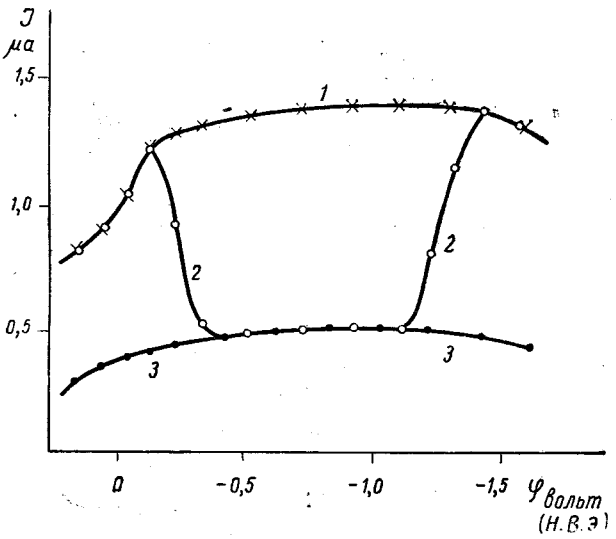


Рис. 109. Действие адсорбированного слоя нормального октилового спирта при совместном разряде ионов $S_2O_8^{--}$ и Hg_2^{++}. Поляризационные кривые получены на ртутном катоде в растворах: *1*—1 н. Na_2SO_4 + $+7\times10^{-5}$ н. $Hg_2(ClO_4)_2$ + 1,2 м. $K_2S_2O_8$; *2*—тот же раствор, насыщенный нормальным октиловым спиртом; *3*—1 н. Na_2SO_4 + 7×10^{-5} н. $Hg_2(ClO_4)_2$.
В области адсорбции октилового спирта кривые *2* и *3* совпадают, т. е. восстановление иона $S_2O_8^{--}$ полностью прекращается, а восстановление иона Hg_2^{++} происходит беспрепятственно.

Аналогичные явления наблюдаются и при электролизе растворов, содержащих два металлических катиона, например, Cu^{++} или Cd^{++} и Tl^{+}; из них один сильно, а другой слабо задерживается адсорбционным слоем.

Такую избирательность нельзя объяснить на основании допущения существования пор в адсорбционном слое, и единственное возможное объяснение заключается в том, что для разряда ионов необходимо их предварительное проникновение к поверхности электрода через адсорбционный слой, для чего требуется некоторая энергия активации, зависящая, очевидно, как от природы иона, так и от природы адсорбционного слоя. В этом случае кинетика всего процесса в целом определяется стадией, предшествующей собственно электрохимическому процессу; в том интервале потенциалов, в котором существует достаточно прочный адсорбционный слой, скорость этой стадии, естественно, не должна зависеть

от разности потенциалов металл/раствор, чем и объясняется появление практически постоянного предельного тока*. Применимость последнего вывода ограничивается тем, что величина адсорбции, а следовательно, и строение и проницаемость адсорбционного слоя сами зависят от пограничной разности потенциалов (см. §7 введения). В особенности это сказывается при приближении к потенциалу десорбции: работа адсорбции адсорбированных молекул в этом случае падает, что облегчает проникновение ионов в адсорбированный слой и приводит к закономерному повышению тока. При достижении потенциала десорбции пленка адсорбированного вещества удаляется, и скорость электрохимического процесса лимитируется уже только величиной предельного тока диффузии.

§ 6. РАССЕИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ

Рассмотрим вкратце еще одну практически важную величину, характеризующую процессы электроосаждения. Предположим, что необходимо покрыть равномерным слоем металлического осадка поверхность, обладающую определенным рельефом, на которой, например, имеются заметные углубления. Очевидно, что при прочих равных условиях из-за наличия омического сопротивления раствора средняя плотность тока на дне этих углублений должна быть меньше, чем на остальной части поверхности, и толщина осадка также соответственно меньше. Однако, как показывает опыт, степень неравномерности распределения покрытия различна в зависимости от состава электролита. Имеются растворы, которые дают относительно равномерные покрытия даже при наличии глубокого рельефа;

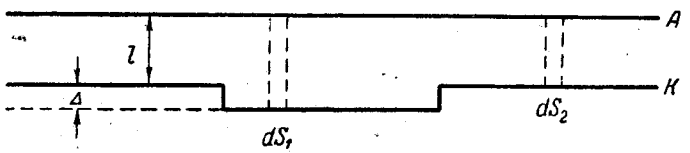


Рис. 110. Распределение тока при наличии углубления в электроде

в таких случаях говорят, что электролит обладает большой «рассеивающей способностью» или «хорошо работает в глубину»; другие электролиты этим практически ценным качеством не обладают.

Выясним на упрощенном примере физические факторы, характеризующие прохождение тока через систему, от которых зависит рассеивающая способность. С этой целью представим себе, что катод имеет профиль, изображенный на рис. 110, т. е. что в нем имеется широкое (по сравнению с его глубиной Δ и с расстоянием между электродами l) углубление с плоским дном, и рассмотрим распределение тока в системе. Выделим два элемента поверхности катода dS_1 и dS_2, в углублении и на ровной поверхности, которые расположены достаточно далеко от краев углубления. При выполнении этого условия линии тока, идущего от анода к катоду, направлены перпендикулярно к поверхности катода, и легко рассчитать изменение потенциала по их пути. Обозначим через φ_A разность потенциалов анод/раствор (причем анод будем считать неполяризующимся),

* В других случаях присутствие адсорбирующихся соединений, например, алифатических спиртов, при разряде металлических катионов вызывает не появление пониженных значений предельного тока, а лишь повышение перенапряжения, как это наблюдается и при разряде иона водорода в тех же условиях (глава III) [32].

через $(\varphi_K)_1$, и $(\varphi_K)_2$—разности потенциалов катод/раствор на участках dS_1 и dS_2, через i_1 и i_2—соответствующие плотности тока, и через w—удельное сопротивление раствора. Из-за высокой электропроводности металла потенциал внутри катода и анода во всех точках имеет практически постоянное значение, откуда следует, что

$$(\varphi_K)_1 - (l+\Delta)\, i_1 w - \varphi_A = (\varphi_K)_2 - l i_2 w - \varphi_A. \qquad (264)$$

Величину $(\varphi_K)_2$ можно выразить через $(\varphi_K)_1$, если известна зависимость φ_K от i. Полагая, что изменение потенциала мало, получим:

$$(\varphi_K)_2 = (\varphi_K)_1 + \frac{\partial \varphi_K}{\partial i}(i_2 - i_1). \qquad (265)$$

Из уравнений (264) и (265) следует

$$\frac{i_2 - i_1}{i_1} = \frac{\Delta}{-\frac{1}{w}\frac{\partial \varphi_K}{\partial i} + l} = \frac{\Delta}{\frac{1}{w}\left|\frac{\partial \varphi_K}{\partial i}\right| + l}. \qquad (266)$$

Из уравнения (266) можно заключить, что величина относительной неравномерности распределения тока, а следовательно, и относительного изменения толщины осадка, равная $\frac{i_2 - i_1}{i_1}$, зависит от отношения поляризуемости катода $\left|\frac{\partial \varphi_K}{\partial i}\right|$ к удельному сопротивлению раствора*. Если отношение это мало по сравнению с l $\left(\text{т. е. } \frac{1}{w}\left|\frac{\partial \varphi_K}{\partial i}\right| \ll l\right)$, то первым членом в знаменателе правой части уравнения (266) можно пренебречь по сравнению со вторым, и следовательно,

$$\frac{i_2 - i_1}{i_1} \sim \frac{\Delta}{l}. \qquad (267)$$

В этом случае распределение тока зависит только от омического сопротивления по его пути, и величина $\frac{i_2 - i_1}{i_1}$ достигает максимально возможного значения. Покрытие катода осадком происходит неравномерно, и ванна, как говорят, обладает плохой рассеивающей способностью.

Иная картина получается при большом значении отношения $\frac{1}{w}\left|\frac{\partial \varphi_K}{\partial i}\right|$ по сравнению с l. В этом случае, как видно из уравнения (266), величина $\frac{i_2 - i_1}{i_1}$ может быть сделана сколь угодно малой, что обеспечивает любую степень равномерности толщины покрытия. Формально тот же результат можно было бы получить, если бы поверхность катода была покрыта тонким слоем вещества, обладающего большим удельным сопротивлением. Величина $\left|\frac{\partial \varphi_K}{\partial i}\right|$, размерность которой равна $ом \times см^2$,

* Мы ограничиваемся здесь рассмотрением более простого случая, когда катодный процесс связан с заметной электрохимической поляризацией, как это всегда имеет место в электролитах с хорошей рассеивающей способностью. Если поляризация в основном концентрационная, то величина $\partial \varphi_K / \partial i$ на различных участках катода может иметь различные значения из-за различия в условиях подачи вещества, что осложняет картину явления. С таким случаем мы встречаемся в теории положительных и отрицательных полярографических максимумов на капельном ртутном электроде.

играет роль поверхностного сопротивления, хотя физическая природа затруднения для прохождения тока в этом случае иная, чем при омическом сопротивлении. Частное от деления этой величины на удельное сопротивление раствора w можно рассматривать, как меру рассеивающей способности; оно имеет, очевидно, размерность длины. Картина распределения тока зависит, однако, не от абсолютной величины $\frac{1}{w}\left|\frac{\partial\varphi_K}{\partial i}\right|$, а от отношения ее к величинам l и Δ, определяющим геометрические размеры системы. Чем больше l и Δ при постоянном между ними отношении, тем больше должна быть величина $\frac{1}{w}\left|\frac{\partial\varphi_K}{\partial i}\right|$ для того, чтобы обеспечить равномерное распределение тока. В этом легко убедиться, если представить уравнение (266) в следующем виде:

$$\frac{i_2-i_1}{i_1}=\frac{\frac{\Delta}{l}}{\frac{1}{wl}\left|\frac{\partial\varphi_K}{\partial i}\right|+1}. \qquad (266а)$$

Приведенные выводы получены для чрезвычайно упрощенной геометрической модели. Можно, однако, показать, что и для других, более сложных случаев, характер распределения тока определяется соотношением между величиной $\frac{1}{w}\left|\frac{\partial\varphi_K}{\partial i}\right|$ и некоторой длиной, зависящей от линейных размеров и формы системы. Так, если катодом служит внутренняя поверхность узкой трубки, против выхода из которой находится анод[26], то для равномерности распределения тока по поверхности трубки необходимо, чтобы величина $\frac{1}{w}\left|\frac{\partial\varphi_K}{\partial i}\right|$ была бы велика по сравнению с $\frac{l^2}{r}$, где l—длина, а r—радиус трубки. На практике для определения рассеивающей способности в относительных единицах можно пользоваться следующим способом: Z-образно изогнутый электрод покрывается металлом в данной ванне, после чего толщина образовавшегося осадка металла измеряется в разных местах электрода. По степени равномерности покрытия судят о рассеивающей способности ванны[27]. Надо заметить, что по причинам, аналогичным изложенным выше, распределение тока на электроде находится также в зависимости от формы и расположения второго электрода и от наличия непроводящих тел в растворе электролита[28].

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ VI

1. К тексту

1. «Борис Семенович Якоби», в кн. «Люди русской науки» (с предисловием акад. С. И. Вавилова), 2, 894 (1948); Б. С. Якоби, Гальванопластика или способ по данным образцам производить медные изделия из медных растворов помощью гальванизма, СПб. (1840).

2. Б. В. Эршлер, ЖФХ, 22, 683 (1948); К. О. Розенталь и Б. В. Эршлер, ЖФХ, 22, 1344 (1948).

3. А. Т. Ваграмян, ЖФХ, 22, 217 (1948); Н. Т. Кудрявцев, ЖФХ, 23 549, (1949).

4. J. Heyrovsky, Electrode Processes, Discussions Far. Soc., 1, 212 (1947); Я. Гейровский, М. Матиаш, Химия, 1, 3 (1951).

5. G. Gardam, Electrode Processes, Discussions Far. Soc., 1, 182 (1947).

6. Гейровский и Сучек, Compt. Rend. 183, 125 (1926).

7. M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Dresden u. Leipzig (1939).

8. К. М. Горбунова и П. Д. Данков, «Успехи химии», 17, 710 (1948); Brandes., Z. phys. Chem., 142, 97 (1929).

9. Новые исследования по кристаллографии и кристаллохимии, Сборник II, Рост кристаллов, под ред. Г. Б. Бокия, Изд. иностр. лит-ры, (1939).
10. А. Г. Самарцев и К. С. Евстропьев, ЖФХ, **5**, 854 (1934).
11. Р. Каишев, А. Шелудко и Р. Близнаков, «Известия Болгарской АН», Серия физическая, **1**, 137 (1950).
12. А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, изд. АН СССР (1950).
13. Erdey-Grúz u. Volmer, Z. phys. Chem., **157**, 165 (1931); Erdey-Grúz, там же, **172**, 157 (1935); Фольмер, ЖФХ, **5**, 319 (1934).
14. К. М. Горбунова и П. Д. Данков, ЖФХ, **23**, 616 (1949).
15. Н. Т. Кудрявцев, ЖФХ, **23**, 849 (1949).
16. О. Есин, А. Балабай и А. Матанцев, ЖФХ, **6**, 1071 (1935); О. Есин и А. Матанцев, ЖФХ, **8**, 326 (1936).
17. К. М. Горбунова и А. И. Жукова, ЖФХ, **22**, 1097 (1948); **23**, 605 (1949).
18. В. А. Ройтер, В. А. Юза и Е. С. Полуян, ЖФХ, **13**, 605, 805 (1939); В. А. Ройтер, «Украинский химический журнал» **16**, 225 (1950).
19. А. Т. Ваграмян и З. А. Соловьева, ДАН СССР, **77**, 629 (1951); О. А. Есин и М. А. Лошкарев, ЖФХ, **13**, 186 (1939).
20. П. Д. Данков, Структура и механизм образования пленок на поверхности металлов, статья в «Трудах второй конференции по коррозии металлов», II, 121 (1943); К. М. Горбунова, Т. В. Ивановская и Н. А. Шишаков, ЖФХ, **25**, 981 (1951).
21. О. А. Есин и др., ЖФХ, **8**, 326 (1936); **6**, 795, 1071 (1935).
22. Ю. В. Баймаков, ЖФХ, **25**, 483 (1951).
23. Н. А. Изгарышев и П. С. Титов, ЖРФХО, часть хим., **49**, 573 (1917); **50**, 225 (1918); Н. А. Изгарышев и Д. В. Степанов, ЖРФХО, часть хим., **50**, 236 (1918).
24. А. Г. Самарцев, ДАН СССР, **2**, 478 (1935); «Труды второй конференции по коррозии металлов», **1**, 133 (1940); см. также А. Т. Ваграмян, ДАН СССР, **22**, 243 (1939).
25. М. А. Лошкарев, О. А. Есин и В. И. Сотникова, ЖОХ, **9**, 1412 (1939); М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова, ДАН СССР, **62**, 97 (1948); **77**, 919 (1950), ЖФХ, **23**, 209, 221, 1457 (1949), **26**, 731 (1952); М. А. Лошкарев, ДАН СССР, **77**, 729 (1950); А. А. Крюкова и М. А. Лошкарев, ДАН СССР, **81**, 1097 (1951).
26. А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **23**, 1477 (1949).
27. Н. Т. Кудрявцев, ЖПХ, **22**, 367 (1949).
28. В. П. Машовец, ЖПХ, **24**, 353 (1951).
29. Н. Б. Миллер и В. А. Плесков, ДАН СССР, **74**, 323 (1951).
30. J. Danone M. Haissinsky, J. chim. physique, **49**, C 123 (1952).
31. С. В. Горбачев и Е. П. Старостенко, ЖФХ, **26**, 624, 787, 802 (1952).
32. А. Н. Фрумкин. ДАН СССР, **85**, 373 (1952).

2. Общая

1. В. И. Лайнер и Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, часть I, М. (1943); часть II, М. (1946).
2. Ю. В. Баймаков, Электролиз в металлургии, I; Электролиз в водных растворах, Металлургиздат, Л. М. (1939), II, Металлургиздат, М. (1944); III, Изд-во черной и цветной металлургии (1946).
3. Н. И. Плаксин и Д. М. Юхтанов, Гидрометаллургия, Металлургиздат (1949).
4. Л. И. Каданер, Новейшие достижения гальваностегии, изд. Харьковского Государственного Университета (1951).
5. А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, изд. АН СССР, М. (1950).
6. К. М. Горбунова и П. Д. Данков, Кристаллохимическая теория реального роста кристаллов при электролизе, «Успехи химии», **17**, 710 (1948).
7. Н. А. Изгарышев, Современное состояние теории электроосаждения металлов, «Труды второй Всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии», Киев, 17 (1949).
8. В. В. Михайлов, Электрокристаллизация металлов, «Успехи химии», **18**, 724 (1949).
9. В. С. Иоффе, О металлическом перенапряжении, «Успехи химии», **12**, 438 (1943).
10. M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Dresden—Leipzig, 1939.
11. Новые исследования по кристаллографии и кристаллохимии, Сборник II, Рост кристаллов, под ред. Г. Б. Бокия, Изд-во иностр. лит-ры (1950).

Глава VII

ПАССИВНОСТЬ И КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

§ 1. ПАССИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ И ОКИСНЫЕ ПЛЕНКИ

Подобно тому как разряд ионов металлов ускоряется при переходе к более отрицательным потенциалам, анодные процессы растворения металлов должны ускоряться при сдвиге потенциала в положительную сторону. Явление это, действительно, наблюдается, например, при анодной поляризации никеля или железа в соляной кислоте, однако во многих случаях при достаточно положительном значении потенциала, а иногда и просто при увеличении длительности анодной поляризации происходит резкое замедление скорости растворения металла.

Так, например, крепкая азотная кислота является сильным окислителем, который может сообщить металлу высокий положительный потенциал. При таком потенциале должно было бы происходить быстрое растворение железа, если бы сохранялись те соотношения между скоростью растворения и потенциалом, которые наблюдаются при небольшой анодной поляризации железа в кислых растворах. В действительности, однако, химическая реакция, наступающая при погружении железа в крепкую азотную кислоту, продолжается лишь короткое время, а затем прекращается и далее железо остается практически совершенно устойчивым. Принято говорить, что железо перешло в пассивное состояние (в противоположность активному состоянию железа, растворяющегося в соляной или в разбавленной азотной кислотах). Переход из активного в пассивное состояние носит название пассивации, а обратный процесс—активации или депассивации металла.

Пассивность металлов имеет большое практическое значение, так как она является важнейшим фактором, обусловливающим устойчивость таких металлов, как железо и алюминий, во многих средах. Естественно поэтому, что вопросу о возникновении пассивного состояния было посвящено очень большое количество исследований.

Впервые явление пассивации металлов наблюдал М. В. Ломоносов. В работе М. В. Ломоносова [1] «О действии химических растворителей» в § 33 сказано следующее: «Когда для растворения металла берутся две равных порции одного и того же кислотного спирта, но одна из них немного разбавлена прилитой водою, то таковая растворяет большее

количество металла, чем первая ...», и далее, через несколько строк, в § 34: «При употреблении достаточно крепкого селитряного спирта для растворения металла растворение быстро кончается...». Из приведенного видно, что Ломоносов наблюдал и описал явление пассивации металла в крепкой азотной кислоте

Фарадей высказал предположение, согласно которому пассивное состояние обусловливается присутствием на поверхности металлов химически связанного кислорода. «Кислородная» теория пассивности получила в дальнейшем широкое развитие благодаря работам многочисленных ученых, среди которых укажем особенно на акад. В. А. Кистяковского, Эванса и др.

Шенбейном и Гитторфом было высказано иное предположение, согласно которому пассивный металл нужно рассматривать, как особую химически неактивную форму металла. Взгляды, близкие к этой точке зрения, до сих пор защищаются некоторыми немецкими и американскими авторами. Так, В. Мюллер[2] и его последователи придерживаются взгляда, мало отличающегося от предположения Шенбейна; согласно Мюллеру, полная пассивация металла является результатом «изменения электронного состояния» металла у основания пор в изолирующей пленке, возникающего вследствие прохождения через поры тока большой плотности.

Улиг[3] считает, что пассивность обусловлена распределением электронов в атомах металла: пассивность металлов группы железа возникает в результате удаления электронов с *d*-оболочки атома металла. Так, пассивность гомогенных сплавов, по Улигу, определяется тем компонентом, который труднее отдает электроны с *d*-оболочки, причем пассивирующий компонент берет электроны от другого компонента, легче их отдающего, а активация сплавов происходит при заполнении этой оболочки. Пассивирующее действие кислорода Улиг объясняет тем, что кислород забирает на себя часть электронов с *d*-оболочки поверхностных атомов металла. Для обоснования своей теории Улиг пытался использовать зависимость пассивируемости сплавов (например, Ni—Cu) от их состава. Однако, как показал более подробный разбор вопроса [4], следствия из этой теории часто противоречат опытным данным. Так, согласно этим представлениям, пассивируемость нержавеющей стали должна была бы возрастать при увеличении содержания железа, а не хрома.

Общее возражение против объяснения пассивности особым аллотропическим или электронным состоянием металла основывается на том факте, что явление пассивации сопровождается не изменениями физических свойств самого металла, а изменением устойчивости адсорбционных или фазовых пленок на его поверхности. Пассивный металл с термодинамической точки зрения не является более благородным, чем активный. Во всех изученных случаях при пассивации на поверхности металла либо создаются слои соли или окислов, образующих отдельную фазу, либо адсорбируются в большем или меньшем количестве кислород или другие вещества.

В СССР, в первую очередь благодаря разносторонним исследованиям акад. В. А. Кистяковского, а также работам Н. А. Изгарышева, Г. В. Акимова и др., получила полное признание теория, связывающая пассивность с образованием окисных или других слоев на поверхности металла.

В. А. Кистяковский[5] открыл и изучил явления частичной и полной пассивации, происходящие при перемешивании раствора, содержащего пассиватор (мотоэлектрические явления). Перемешивание увеличивает подачу вещества, вызывающего переход металла в пассивное со-

стояние, к поверхности металла, и этим облегчает наступление пассивности. При этом наглядно была показана важная роль состава раствора в явлениях пассивации. Из работы В. А. Кистяковского также следует, что значительное изменение потенциала электрода, происходящее вследствие перемешивании раствора, является признаком неравновесности электрода.

В первых работах пассивность рассматривалась как явление полного прекращения анодного процесса растворения металла. В действительности наблюдаются и имеют важное значение переходные случаи, когда пассивирование металла приводит не к полной остановке анодного процесса (что, собственно, принципиально и невозможно), а к существенному замедлению его. На значение частичной пассивности металла впервые указал В. А. Кистяковский[5]. Таким образом, в проблеме пассивности возникла задача—установления связи между состоянием поверхности металла и скоростью электрохимических процессов, протекающих на металле.

Н. А. Изгарышев опытами в спиртовых и пиридиновых растворах показал, что пассивируемость Zn, Cd, Cu и других металлов кислородом растворенного воздуха зависит от природы растворителя; в растворах солей в указанных растворителях пассивное состояние наступает легче, чем в водных растворах, что связано с меньшей скоростью электродных процессов в этих растворителях. При взаимодействии кислорода с поверхностью металла в присутствии органического растворителя одновременно происходит сопряженное окисление молекул последнего с образованием соединений перекисного характера[6]. В литературе даются различные определения понятия пассивации. Наиболее правильным является определение, согласно которому пассивация состоит в повышении перенапряжения или в замедлении анодного процесса растворения металла вследствие изменения состояния его поверхности, образования на ней адсорбционных или фазовых слоев окислов или солей.

Исследование явлений пассивности сводится либо к измерению скорости электродных процессов, протекающих на поверхности пассивирующегося металла, либо к изучению природы пассивирующих слоев. Для изучения изменений скорости анодного процесса растворения металла используются обычные электрохимические методы снятия поляризационных кривых и кривых заряжения, иногда в сочетании с аналитическими измерениями, и осциллографический метод (для изучения быстрых процессов). Для определения средней толщины пассивирующих пленок, кроме метода кривых заряжения, применяются описанные в вводной главе метод измерения емкости при помощи переменного тока и оптические методы. Для определения омического сопротивления и пробивного напряжения защитных пленок на поверхности металлов предложен метод, по которому на поверхность наносится капля ртути и измеряется сила постоянного тока, протекающего между ртутью и исследуемым металлом, при наложении между ними постоянного электрического напряжения[7].

Различные металлы сильно отличаются между собой по степени своей склонности пассивироваться. С технической точки зрения особое значение имеет создание сплавов, на поверхности которых легко возникала бы устойчивая пассивирующая пленка, повышающая их сопротивляемость химическим воздействиям. К таким сплавам относятся в первую очередь так называемые нержавеющие стали, содержащие, кроме железа, обычно хром и никель или марганец, а также небольшие добавки ряда других элементов, как, например, титан или ниобий. На изделиях из таких сплавов под действием атмосферного воздуха или воды возникает химически

и механически прочная окисная пленка, практически прекращающая коррозию стали при различных условиях, например, на воздухе, в 10% HNO_3 и в морской воде.

В дальнейшем мы рассмотрим вопросы пассивности металлов преимущественно в связи с кинетикой электрохимических процессов. Ряд исследований, посвященных этой стороне явлений пассивности на железе, свинце и легких металлах, проводился Б. Н. Кабановым и сотрудниками [8, 15] Покажем на нескольких характерных примерах существование связи между пассивацией металла и присутствием кислорода на его поверхности.

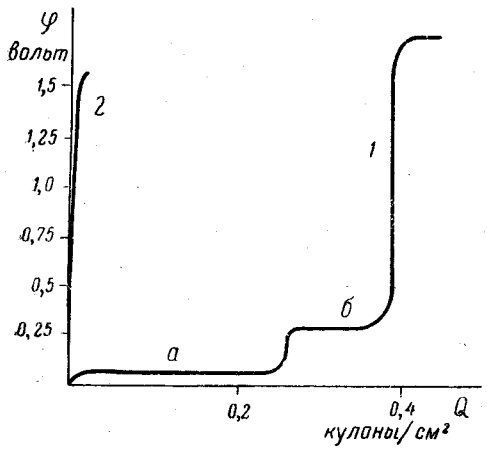


Рис. 111. Зависимость потенциала φ от пропущенного количества электричества Q для железного электрода в 2 н. NaOH: *1*—поверхность электрода освобождена от окисной пленки восстановлением в водороде; *а*—переход металлического железа в двухвалентное; *б*—переход двухвалентного железа в трехвалентное; 2—электрод перед погружением в раствор в течение нескольких секунд подвергался действию воздуха. Потенциал измерен против водородного электрода в том же растворе

На рис. 111 изображена зависимость потенциала железного анода в 2 н. растворе NaOH от количества пропущенного электричества. Кривая 1 получена при анодной поляризации железа, с поверхности которого окисная пленка была предварительно удалена восстановлением в водороде при высокой температуре. Железо, не пассивируясь, длительно переходит в раствор по реакции

$$Fe + 3OH^- = HFeO_2^- + H_2O + 2e$$
$$HFeO_2^- + H_2O = Fe(OH)_2 + OH^-.$$

Образующийся гидрат закиси железа, мало растворимый в 2 н. NaOH, выпадает в виде осадка, обволакивающего электрод рыхлым слоем. Переход железа в $Fe(OH)_2$ происходит при почти постоянном потенциале, вследствие чего на кривой *1* получается горизонтальный участок *а*. Такой процесс происходит при разряде железного электрода щелочного аккумулятора. Кривая *2*, почти сливающаяся с осью ординат, получена при поляризации железа, которое после восстановления в водороде было подвергнуто действию кислорода воздуха при комнатной температуре. Как видно из рисунка, такое железо при анодной поляризации не растворяется, т. е. является совершенно пассивным. При прохождении тока потенциал в этом случае быстро поднимается, пока не достигнет значений, при которых делается возможным разряд ионов гидроксила с выделением молекулярного кислорода.

Из хода кривой *1* рис. 111 видно, что в случае электрода с поверхностью, предварительно освобожденной от кислорода, с течением времени также наступает пассивное состояние. Площадка *а* этой кривой имеет конечную длину; иначе говоря, написанная выше реакция продолжается лишь определенное время, после чего процесс образования $Fe(OH)_2$ останавливается, и потенциал начинает возрастать. При более высоких потенциалах на электроде могут протекать другие электрохимические процессы, например, окисление образовавшегося гидрата закиси железа $Fe(OH)_2$ в гидрат окиси $Fe(OH)_3$ (площадка *б*), а при еще более высоких потен-

циалах выделение молекулярного кислорода. В рассматриваемом случае пассивация связана с накоплением на поверхности пассивирующих окислов, которое происходит одновременно с образованием непассивирующего слоя $Fe(OH)_2$ [8].

Примером, на котором можно хорошо проследить соотношения между степенью пассивности и количеством кислорода на поверхности, является анодное растворение платины в соляной кислоте [9]. При анодной поляризации платины в растворах, содержащих достаточное количество хлорионов, она переходит в раствор хотя и с небольшой, но вполне измеримой скоростью. Последнюю можно определить по силе тока, который проходит через платиновый электрод при определенном потенциале. При этом оказывается, что с течением времени сила тока падает, т. е. скорость электрохимического процесса уменьшается. Как показал Б. В. Эршлер, это уменьшение закономерно связано с медленным накоплением на поверхности платины кислорода, происходящим одновременно с растворением платины. Для определения количества кислорода на поверхности платины был использован метод кривых заряжения, описанный в § 4 введения. После того как электрод был подвергнут анодной поляризации при постоянном потенциале в течение определенного промежутка времени, и сила анодного тока упала до некоторой доли своего первоначального значения, анодная поляризация прекращалась, и током большой плотности снималась катодная кривая заряжения. По длине задержки на кривой заряжения можно было определить количество кислорода, которое успело накопиться на поверхности платины, и установить соотношение между этим количеством и плотностью анодного тока растворения платины перед прекращением анодной поляризации. Оказалось, что при увеличении количества кислорода q на поверхности скорость растворения i убывает по экспоненциальному закону $i=ae^{-bq}$, где a и b постоянные, причем количество кислорода, которое было достаточно для заполнения только 6% поверхности платины, уже вызывало уменьшение скорости растворения платины в 4 раза; заполнение 12% поверхности замедляло растворение в 16 раз и т. д. Значительная пассивация вызывалась, таким образом, количествами кислорода, которые были еще далеко недостаточны для образования одноатомного слоя на поверхности металла.

Рассмотрим несколько подробнее условия возникновения и исчезновения пассивного состояния. Если при постоянной плотности тока вести анодное растворение платины, по потенциал во времени растет постепенно. В других случаях, напротив, пассивация проявляется внезапно. Так, из хода кривой 1 рис. 111 видно, что потенциал железного электрода на всем протяжении площадки a изменяется мало, а затем быстро возрастает.

Процессу пассивации способствует увеличение анодной плотности тока. Во многих случаях при достижении некоторой плотности тока происходит внезапный переход электрода в пассивное состояние. Примером может служить поведение железа в концентрированной щелочи при повышенной температуре[32]. Нижняя кривая рис. 112 показывает возрастание потенциала при увеличении плотности тока на активном железном электроде в 10 н. NaOH при 80°. Плотности тока $2\cdot10^{-3}$ $a/см^2$ соответствует резкий подъем кривой вверх в связи с пассивацией железа. При этом электрохимический процесс $Fe \rightarrow FeO_2^{--}$, т. е. переход металлического железа в двувалентное состояние прекращается.

Прекращение одного анодного процесса, наступающее в результате пассивации электрода, часто не препятствует протеканию на том же электроде других анодных процессов, приводящих к образованию соединений

более высокой валентности. Например, на пассивном железе в растворе щелочи, на котором прекратилось образование двувалентного железа, при более высоких потенциалах начинает идти другой электрохимический процесс: $2Fe \rightarrow Fe_2O_4^{--}$, т. е. превращение металлического железа в трехвалентное. Этому процессу соответствует верхняя кривая на рис. 112.

При некоторых условиях, например, при анодной поляризации железа в не очень крепких растворах щелочей, пассивное состояние, возникшее при большой плотности тока, сохраняется и при низких плотностях тока. Во многих случаях, однако, при достаточном уменьшении плотности тока через более или менее продолжительный промежуток времени наступает активация металла. Так, из рис. 112 (пунктир) видно, что при плотности тока $3 \cdot 10^{-6}$ *а/см*^{2} происходит активация железа, приводящая

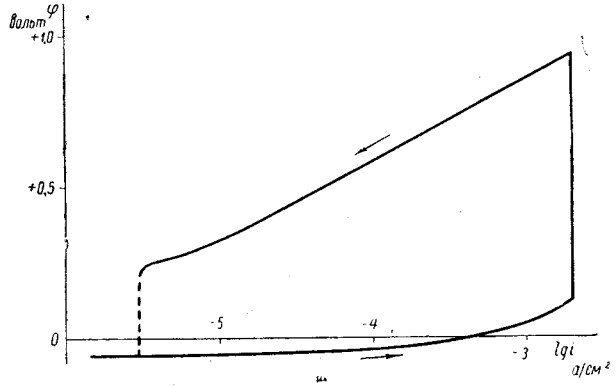


Рис. 112. Поляризационные кривые при растворении железа в 10 н. NaOH при 80°. При повышении плотности тока до $2 \cdot 10^{-3}$ *а/см*^{2} происходит переход электрода в пассивное состояние, при последующем снижении ее до $3 \cdot 10^{-6}$ *а/см*^{2}—возвращение его в активное состояние. Потенциал φ измерен против водородного электрода в том же растворе

к возобновлению образования двувалентного железа и к снижению потенциала. Такая активация при уменьшении плотности анодного тока может быть связана с растворением пассивирующего слоя в электролите.

В других случаях анодная активация связана, повидимому, с вытеснением пассивирующего кислорода с поверхности металла анионами, имеющимися в растворе. Так, железо и магний в щелочном и алюминий в нейтральном растворах хлоридов активируются при увеличении анодного тока в известных границах. Подробнее об этом будет сказано в § 4 этой главы.

Быстро происходит активация при катодной поляризации пассивного электрода, если она приводит к восстановлению пассивирующих окислов. Например, при катодной поляризации пассивного хрома в кислоте наступает его активация и быстрое саморастворение.

На ряде металлов, например, железе, магнии и алюминии, окисная пленка может сохраняться при таких потенциалах, при которых происходит выделение водорода. В случае железа и магния в растворах щелочи было показано, что присутствие окисной пленки вызывает повышение водородного перенапряжения; иначе говоря, на окисленной поверхности реакция разряда протона из молекулы воды оказывается замедленной по сравнению с неокисленной. Чем отрицательнее потенциал, тем больше замедляю-

щее действие окисной пленки [8]. При длительной катодной поляризации или при механической зачистке поверхности можно удалить окисную пленку и тем снизить водородное перенапряжение. Эти соотношения иллюстрируются рис. 113, на котором приведены кривые зависимости перенапряжения водорода в растворе щелочи от плотности тока для случая железа с окисленной (*1*) и восстановленной (*2*) поверхностью.

Таким образом, при пассивации замедляется как анодный процесс растворения металла, так и катодный процесс выделения водорода. Однако анодный процесс тормозится в большинстве случаев значительно сильнее, чем катодный. Соответственно этому при удалении пассивирующего слоя анодный процесс ускоряется значительно сильнее, чем катодный. Как будет показано в следующей главе, соотношение скоростей анодного и катодного процессов определяет стационарный потенциал металла, растворяющегося без прохождения внешнего тока; ускорение анодного процесса вызывает сдвиг стационарного потенциала в отрицательную, ускорение катодного—в положительную сторону.

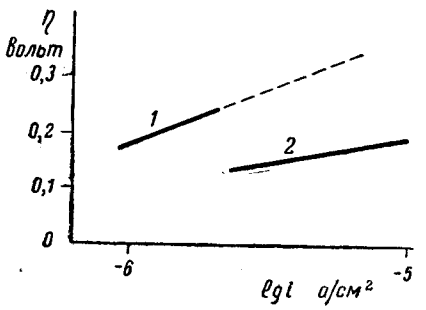


Рис. 113. Зависимость перенапряжения водорода η от плотности тока на окисленной (*1*) и восстановленной (*2*) поверхности железа в щелочном растворе

Многочисленные измерения потенциалов металлических электродов при механической зачистке их поверхности под раствором были произведены Г. Б. Кларк и Г. В. Акимовым [10]. Они показали, что при разрушении пассивирующей пленки в случае многих металлов происходит значительное изменение потенциала в отрицательную сторону. Сдвиг потенциала при зачистке в растворе щелочи особенно велик в случае сильно пассивирующихся металлов железной группы, хрома, марганца, магния и др.

Таблица 1

Влияние механической зачистки поверхности на стационарные потенциалы металлов в 0,1 н. NaOH

Металл	Стационарный потенциал в вольтах относительно н. в. э.	
	до зачистки	во время зачистки
Железо	−0,1	−0,57
Кобальт	−0,08	−0,53
Никель	−0,03	−0,45
Хром	−0,05	−0,86
Марганец	−0,35	−1,2
Магний	−0,9	−1,5

Обнаруженный Г. Б. Кларк и Г. В. Акимовым сдвиг потенциала указывает на активацию металлов при зачистке поверхности.

В водных растворах или в атмосфере кислорода воздуха насыщение свободных валентностей поверхностных атомов металла происходит в пер-

вую очередь за счет образования окисных слоев, возникновение которых имеет основное значение в явлениях пассивности. Окисные слои, образующиеся в водных растворах, могут содержать химически связанную воду. Однако в образовании пассивирующих слоев могут участвовать и другие группы атомов или молекулы, достаточно прочно связанные с металлом. В дальнейшем мы еще остановимся на таких примерах.

§ 2. АДСОРБЦИОННЫЕ И ФАЗОВЫЕ ПАССИВИРУЮЩИЕ СЛОИ

За отдельными исключениями в настоящее время не существует больших разногласий между различными исследователями по вопросу о роли окисных слоев в явлениях пассивности. Иначе обстоит, однако, дело с представлениями о строении этих слоев. В то время как некоторые исследователи считают, что для пассивирования металла достаточно образования мономолекулярного слоя или даже заполнения только части поверхности металла, другие принимают, что пассивирующие окислы образуют слой, являющийся отдельной фазой и механически изолирующий металл от окружающей среды. Здесь мы только вкратце коснемся этого вопроса, исходя из наиболее однозначных экспериментальных данных и ограничиваясь, по возможности, теми его сторонами, которые имеют значение для электрохимической кинетики.

Описанные в предыдущем параграфе опыты показывают, что значительное замедление скорости растворения платины достигается уже при заполнении сравнительно небольшой части ее поверхности атомами кислорода. Такая пассивация, очевидно, никак не может быть объяснена образованием изолирующей пленки. Было высказано предположение, согласно которому изменение кинетики анодного процесса в этом случае целиком определяется изменением строения двойного электрического слоя [9]. Как это следует из адсорбционных опытов, описанных в введении, появление на поверхности металла слоя адсорбированного кислорода, благодаря его дипольным свойствам, вызывает глубокие изменения в строении двойного слоя, резко снижая ту часть скачка потенциала металл/раствор, которая зависит от свободных зарядов поверхности металлов и ионов двойного слоя, или даже меняя ее знак на обратный.

В § 8 главы IV указывалось, что и в случае некоторых других окислительных процессов появление окисных слоев сопровождается уменьшением скорости реакции. Хотя существование связи между изменением строения двойного слоя и пассивацией несомненно, необходимо отметить, что объяснение эффектов пассивации одним только изменением электрического поля у поверхности металла является менее оправданным, чем, например, аналогичное объяснение в случае повышения перенапряжения водорода при адсорбции катионов (см. главу III). Действительно, в то время как валентно-насыщенные и гидратированные ионы влияют на течение электрохимического процесса в первую очередь благодаря создаваемому ими электрическому полю, присоединение к поверхности металла атома кислорода изменяет ее химическую природу и может различными путями воздействовать на ее реакционную способность.

При исследовании природы пассивирующих слоев нужно учитывать, что пассивация часто сопровождается другими параллельными анодными процессами. В качестве примера рассмотрим количественные соотношения при пассивации железа в щелочных растворах. Количество кислорода, необходимое для перевода железа (поверхность которого предварительно была освобождена от окисных слоев) в пассивное состояние определялось

снятием анодных кривых заряжения. Если производить это измерение в сравнительно концентрированном растворе щелочи, то оказывается необходимым затратить относительно большое количество электричества. Так, например, при анодной поляризации активного железного электрода в 2 н. NaOH (см. кривая *1* рис. 111)), пассивация наступила только после прохождения через электрод 0,26 *кул* на $см^2$, вместо приблизительно $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ *кул*, необходимых для образования одного монослоя кислорода. Указанная величина 0,26 $кул/см^2$ не является, однако, мерой количества пассивирующих окислов на поверхности.

При анодной поляризации железа в щелочи протекают параллельно две реакции. Первая из них приводит к образованию осадка $Fe(OH)_2$ через промежуточное образование ферроат-иона $HFeO_2^-$ в растворе и не приводит непосредственно к пассивации металла. Вторая реакция заключается в образовании пассивирующих поверхностных окислов. Отношение скоростей первого и второго процессов убывает по мере уменьшения концентрации ионов OH^- в растворе и увеличения плотности тока. Вследствие этого общее количество электричества, необходимое для пассивации железного электрода в растворах щелочи, также убывает с уменьшением ее концентрации и с увеличением плотности тока. Так, в 0,05 н. растворе NaOH при плотности тока $4 \cdot 10^{-6}$ $а/см^2$ на пассивацию и растворение железа вместе расходуется количество электричества, эквивалентное образованию лишь одного монослоя кислорода (рис. 114); при большей плотности тока для пассивации достаточно количество электричества даже меньшее, чем количество, соответствующее монослою кислорода [8].

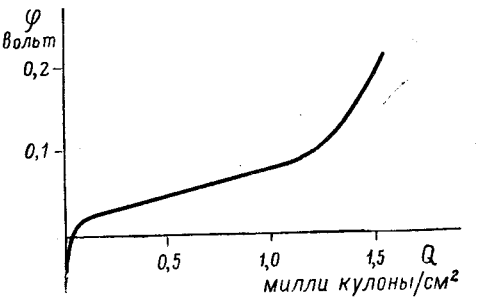


Рис. 114. Пассивация железного электрода в 0,05 н. NaOH при плотности тока $4 \cdot 10^{-6}$ $а/см^2$. На рисунке дана зависимость потенциала φ от количества пропущенного электричества Q. Потенциал измерен против водородного электрода в том же растворе

Если запассивировать электрод в указанных условиях и затем сменить раствор на более концентрированный, то пассивное состояние сохраняется. Можно полагать, что и в более концентрированной щелочи, в которой при анодной поляризации железо может долго оставаться активным и переходить в раствор, сама пассивация также осуществляется весьма малым количеством кислорода*.

Для понимания механизма явлений пассивации большое значение имеет рассмотрение кинетики посадки атомов кислорода на поверхность металла и обратной реакции ионизации адсорбированных атомов кислорода. В главе IV (§ 8) было уже указано, что кинетика этих реакций может быть исследована измерением емкости электрода переменными токами

---

* Доводом в пользу правильности предположения о том, что пассивация железа осуществляется уже монослоем адсорбированного кислорода, может служить определение количества кислорода, необходимого для активации железа, пассивированного в азотной кислоте. Как нашли Бонгефер и сотрудники [11], для активации в этом случае достаточно весьма малое количество электричества, равное $0{,}2—0{,}5 \cdot 10^{-3}$ $кул/см^2$, что соответствует снятию лишь части монослоя окислов железа. Бонгефер полагает, однако, что при активации указанное количество электричества тратится на снятие окисной пленки лишь с части поверхности, остальная же часть восстанавливается за счет одновременного саморастворения металла на активных участках.

различной частоты. В случае платинового электрода при этом обнаруживается, что указанные реакции протекают медленно.

Наличие высокого перенапряжения, характеризующего замедленность реакции посадки и снятия адсорбированных атомов кислорода, хорошо иллюстрируется осциллографическими записями кривых заряжения гладкого платинового электрода в интервале потенциалов существования окисной пленки, приведенными на рис. 115 [12]. Анодная кривая заряжения во всех случаях начиналась при потенциале 0,5 *в*, при котором поверхность платины относительно свободна от адсорбированных слоев. При наложении анодного поляризующего тока наблюдается резкий сдвиг потенциала, тем больший, чем больше плотность тока (кривые *1* и *2* рис. 115). Величина этого сдвига потенциала определяется перенапряжением при посадке атомов кислорода. При обращении направления поляризующего тока происходит сдвиг потенциала в обратную сторону, в результате анодная и катодная кривые заряжения образуют петлю, величина которой характеризует необратимость процессов образования и снятия окисной пленки. Перенапряжение катодного процесса восстановления окисной пленки возрастает с увеличением времени, протекшего после посадки кислорода, что указывает на постепенное увеличение прочности связи атомов кислорода с металлом.

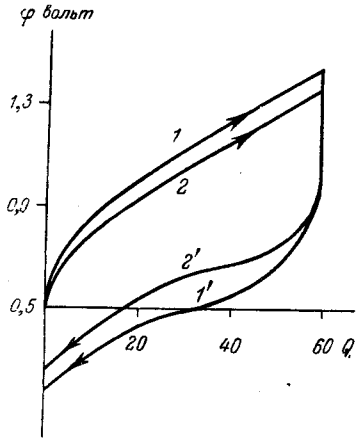


Рис. 115. Осциллографическая запись процесса окисления поверхности платины (верхние кривые) и восстановления окисной пленки (нижние кривые) в 0,01 н. H_2SO_4+1н. Na_2SO_4; 1 и 1′—$i=4{,}2\cdot10^{-2}$ *а/см*²; 2 и 2′—$i=9{,}4\cdot10^{-3}$ *а/см*². Кривые представляют зависимость потенциала φ (измеренного против водородного электрода в том же растворе) от количества пропущенного электричества *Q* (в микрокулонах на см²)

Пассивность, вызванная адсорбционными слоями, является результатом изменения химических свойств поверхности вследствие насыщения свободных валентностей металла посторонними атомами. Изменение это может влиять на кинетику электрохимических процессов различными путями, например, через изменение строения двойного слоя или через изменение величин энергий адсорбции реагирующих частиц.

Специфическая химическая роль атомов, адсорбированных на поверхности металла, в особенности четко выступает при рассмотрении влияния этих атомов на кинетику анодных процессов, протекающих на поверхности металла, когда последняя находится в активном состоянии. Те же атомы или группы атомов, адсорбция которых в иных условиях приводит к образованию пассивирующих слоев, могут ускорять течение анодного процесса. Как увидим ниже, адсорбция малых количеств кислорода на поверхности железа из газовой фазы не уменьшает, а увеличивает реакционную способность железа при анодном процессе.

К аналогичному результату приводит сопоставление скоростей анодного растворения железа в растворах NaOH и HCl. Для такого сопоставления необходимо определить закономерность, связывающую скорость растворения железа в кислоте с потенциалом, и проэкстраполировать ее на те значения потенциала, при которых происходит растворение железа в щелочи (рис. 116). Оказывается, что при одинаковом значении потенциала скорость растворения железа в щелочи (кривая *б*) гораздо выше, чем в HCl (кривая *а*); скорость эта приблизительно пропорциональна

концентрации OH^- в степени 0,7. В обоих растворах процессы анодного растворения железа являются необратимыми и скорость их определяется самой электрохимической реакцией, а не диффузией. Наблюдаемое различие скоростей нельзя объяснить иначе, как предполагая, что в щелочном растворе первой стадией анодного процесса растворения железа является образование адсорбированных групп, содержащих гидроксил. Дальнейшее взаимодействие этих групп с раствором приводит к ионизации и переходу в раствор поверхностных атомов железа [8]. Таким образом, в этом случае адсорбция кислорода приводит к ускорению анодной реакции.

С интересным случаем ускоряющего действия окисной пленки на кинетику электродного процесса мы встречаемся при рассмотрении действия света на величину перенапряжения выделения кислорода и анодного окисления металла. Освещение металлов с окисленной поверхностью понижает, например, кислородное перенапряжение на платине и серебре, и перенапряжение окисления серебра, иными словами, ускоряет анодную электрохимическую реакцию. Как показал В. И. Веселовский [13], окисная пленка служит в этом случае приемником, улавливающим световой квант и передающим его энергию частицам, участвующим в электрохимическом акте.

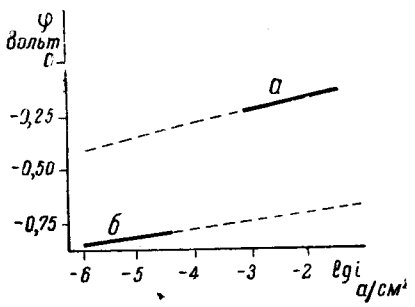


Рис. 116. Сравнение скоростей анодного растворения железа в растворах HCl (*а*) и NaOH (*б*). Потенциал φ измерен против нормального водородного электрода

Пассивация металла может вызываться адсорбцией не только кислорода, но и других атомов. Например, аналогично кислородной пассивации железа в щелочах, в кислых растворах происходит пассивация железа при адсорбции галоидов. Наиболее сильным пассивирующим действием обладает иод, затем бром и значительно более слабым хлор [14]. С увеличением концентрации кислоты, например, серной, эффект пассивирующего действия соединений иода или брома заметно возрастает.

Это действие выражается в резком замедлении катодной реакции—выделения водорода и анодной—ионизации железа. Как и в случае пассивации железа кислородом в щелочах, здесь, повидимому, происходит образование адсорбционного химического соединения железа с галоидом. Как показывают непосредственные определения, адсорбированное количество галоида при этом остается меньше количества, необходимого для заполнения монослоя.

Интересно обратить внимание на тот факт, что галоиды, как и кислород, обусловливая пассивацию металлов в одних условиях, активируют их в других. Так, в присутствии адсорбирующихся анионов возрастает величина тока обмена между амальгамой цинка и раствором его соли (гл. VI, § 2). Ионы хлора в щелочных растворах депассивируют железо (см. ниже § 4). Галоиды оказывают активирующее действие, адсорбируясь в виде ионов, сохраняющих, очевидно, хотя бы в деформированном виде, гидратную оболочку. Эти эффекты могут быть истолкованы на основании теории двойного слоя при учете ψ_1-потенциала, как это было показано в главе о водородном перенапряжении. Пассивирующее действие связано, вероятно, с более глубоким взаимодействием между галоидом и металлом, приводящим к образованию поверхностных соединений. В настоящее вре-

мя еще нет такой же простой теории, которая бы объясняла полностью наблюдающиеся в этом случае кинетические эффекты. Возможно, что в некоторых случаях образование адсорбционных соединений с галоидами также приводит не к замедлению, а к ускорению анодного процесса на металле. Иначе, например, трудно было бы объяснить тот факт, что скорость анодного растворения платины при постоянном потенциале оказывается пропорциональней концентрации ионов хлора в электролите [9].

Перейдем теперь к рассмотрению пассивации, связанной с образованием относительно толстого слоя, экранирующего поверхность электрода. Такого рода пассивацию можно назвать «механической»*, в отличие от «химической», т. е. связанной с химической адсорбцией, о которой речь шла выше. Вопросам механической пассивации были посвящены работы Л. Ю. Куртца, А. Г. Самарцева, Б. Н. Кабанова, а также ряда иностранных авторов.

Такие электродные системы, как серебро в растворах галогенидов и свинец в растворах сульфатов, при анодной поляризации покрываются изолирующим слоем соответствующей соли. В качестве характерного примера выберем практически важный и детально изученный случай пассивации свинца в растворах серной кислоты [15]. Практическое значение этого случая заключается в том, что пассивация свинца ограничивает процесс разряда свинцового электрода сернокислотного аккумулятора. Этот электрод состоит из губчатого свинца, поры которого заполнены электролитом—раствором серной кислоты. При разряде происходит реакция

$$Pb + SO_4^{--} = PbSO_4 + 2e \qquad (A)$$

и образуется нерастворимый сернокислый свинец. В ходе реакции ионы SO_4^{--} потребляются, а ионы H^+ удаляются переносом, вследствие чего концентрация серной кислоты у отрицательного электрода падает.

Реакция (А) в аккумуляторе никогда не идет до конца: из наличного количества свинца используется только некоторая часть, величина которой определяет емкость электрода**. При увеличении плотности тока и понижении температуры величина емкости свинцового электрода падает. Обычно это явление связывали с уменьшением концентрации серной кислоты в порах, которое, как полагали, должно сильнее сказываться при низких температурах вследствие замедления диффузии. Однако изучение поведения гладкого свинцового электрода показало, что важным фактором, ограничивающим возможность использования металлического свинца, является пассивация, происходящая вследствие закрытия большей части поверхности свинца непроводящим слоем кристаллов $PbSO_4$, поляризация же такого электрода определяется перенапряжением анодного процесса.

Зависимость потенциала свинцового электрода в растворе H_2SO_4 от пропущенного количества электричества изображена на рис. 117. Начальная точка оси ординат соответствует обратимому потенциалу свинца в растворе серной кислоты, насыщенном сернокислым свинцом.

---

* Необходимо отметить, что некоторые авторы вкладывают в термин «механическая» пассивация несколько иное содержание.

** Термин «емкость» используется здесь не в том смысле, в котором мы неоднократно употребляли его в предыдущих главах (т. е. емкости двойного слоя, аналогичной емкости конденсатора), а в том, в котором он применяется в литературе по химическим источникам тока. Иначе говоря, емкость означает здесь количество электричества, отдаваемое электродом при разряде. Термин «емкость» в этом смысле может быть также заменен выражением «выход электрохимического процесса».

При анодной поляризации потенциал сдвигается в положительную сторону. Электрохимическая поляризация при реакции ионизации свинца при малых плотностях тока мала, и этот сдвиг потенциала вызван в основном увеличением концентрации ионов Pb^{++} вблизи поверхности электрода. При достижении определенного пересыщения раствора сернокислым свинцом на поверхности электрода начинают выделяться кристаллы сернокислого свинца, что приводит к уменьшению пересыщения и появлению на кривой некоторого сдвига потенциала в обратном направлении (участок А на кривой рис. 117). На кривой потенциал-количество электричества (при постоянной плотности тока поляризации) в ее начальной стадии наблюдается, таким образом, некоторый перескок значения потенциала за величину, которая соответствует установившемуся процессу образования кристаллов $PbSO_4$, изображаемому горизонтальным участком кривой. В отличие от аналогичного явления, которое наблюдается при снятии окисных слоев с поверхности платины и родия (рис. 35 и 36), перескок этот зависит от трудности начала процесса кристаллизации растворенного вещества, в то время как в ранее описанном случае мы имели дело с чисто поверхностной реакцией. При появлении первых кристаллов $PbSO_4$ на поверхности электрода потенциал не возвращается, однако, к равновесному значению, и раствор остается пересыщенным, хотя и в несколько меньшей степени, чем до начала образования слоя $PbSO_4$. Величина пересыщения зависит, с одной стороны, от плотности поляризующего тока и с другой—от скорости кристаллизации $PbSO_4$.

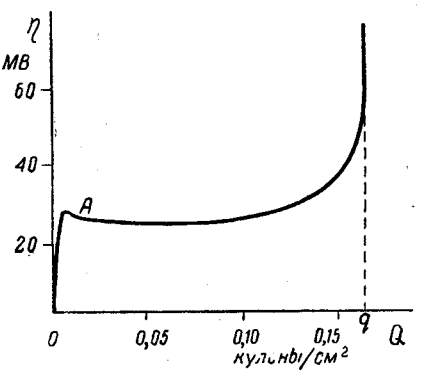


Рис. 117. Зависимость перенапряжения η (в *мв*) свинцового электрода в 10 н. H_2SO_4 от пропущенного количества электричества Q. Пассивация электрода происходит в результате прохождения количества электричества q

После пропускания определенного количества электричества q (рис. 117), при дальнейшем пропускании тока потенциал электрода сперва понемногу возрастает, а затем резко сдвигается в положительную сторону—наступает пассивация. Это возрастание потенциала, которое кажется внезапным, вызывается возрастанием плотности тока в порах изолирующего слоя соли в конце процесса закрытия поверхности. Измерения показали, что при анодной пассивации свинца током постоянной силы емкость двойного слоя уменьшается во времени приблизительно линейно (рис. 118), и, следовательно, поверхность свинца закрывается слоем сернокислого свинца равномерно. При равномерном во времени закрытии поверхности потенциал, в соответствии с логарифмической зависимостью потенциала от плотности тока, должен возрастать так, как это наблюдается на опыте (рис. 117). Количество электричества, которое необходимо для полной пассивации свинца в этих условиях, соответствует образованию на большей части поверхности металла слоя соли толщиной порядка одного микрона[15].

Наличие кристаллических слоев нерастворимых солей на поверхности электрода при такой «механической» пассивации обнаруживается также по появлению двойного лучепреломления в отраженном свете.

Описанная выше пассивация железа в щелочных растворах также сопровождается появлением слоя нерастворимого соединения $Fe(OH)_2$,

обволакивающего электрод. Пассивация свинца отличается, однако, от пассивации железа тем, что рыхлый слой $Fe(OH)_2$ не преграждает доступа электролита к электроду. Появление такого слоя прямо не влияет на электрохимические свойства металла, которые зависят в основном от возникновения гораздо более тонкого слоя пассивирующего окисла. Появление слоя $PbSO_4$, плотно прилегающего к электроду, наоборот, резко сокращает его активную поверхность и приводит тем самым к уменьшению его электрохимической активности.

Наряду с этими коренными различиями между протеканием процесса пассивации в обоих случаях существуют и некоторые черты сходства. В обоих случаях количество электричества q, необходимое для пассивации электрода, уменьшается при понижении температуры и увеличении плот-

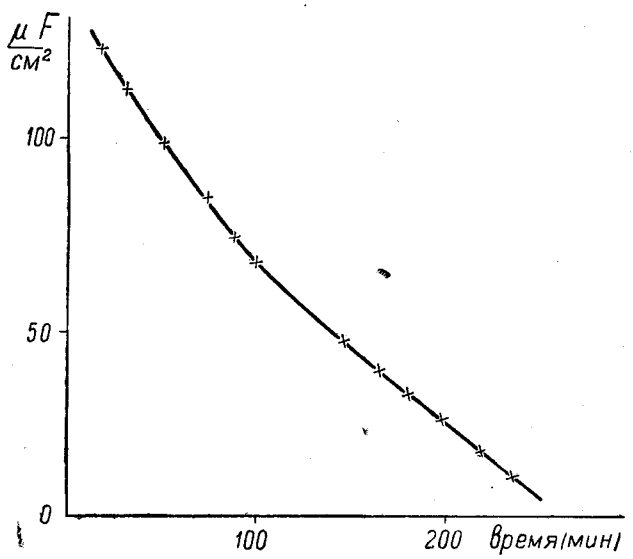


Рис. 118. Емкость свинцового электрода, измеренная при помощи переменного тока, в зависимости от продолжительности анодной поляризации

ности тока. Между количеством электричества $q=ti$ (где t—промежуток времени, потребный для пассивации электрода) и плотностью тока анодной поляризации i существует соотношение

$$qi^n = ti^{n+1} = \text{const}, \qquad (268)$$

в котором показатель n является приблизительно постоянной величиной. В случае пассивации свинца n равно 0,1—0,4, а в случае пассивации железа в NaOH—0,3—0,5. Количественного совпадения значений показателя в обоих случаях нельзя было бы ожидать, так как при пассивации свинца величина q выражает количество электричества, которое тратится на образование пассивирующего слоя $PbSO_4$, пропорциональное толщине пассивирующего слоя, в то время как в случае пассивации железа подавляющая часть сообщенного электроду количества электричества расходуется на образование непассивирующего пористого осадка $Fe(OH)_2$, и только небольшая часть тратится на возникновение пассивирующего окисла.

Толщина пассивирующего слоя $PbSO_4$ определяется условиями кристаллизации $PbSO_4$ на поверхности свинца. Если рост кристаллитов $PbSO_4$ происходит преимущественно параллельно поверхности электрода, то

закрытие ее наступает раньше, и возникает более тонкий пассивирующий слой. Напротив, относительное увеличение скорости роста перпендикулярно к поверхности приводит к утолщению пассивирующего слоя. Величина отношения скоростей роста в направлении параллельном и перпендикулярном поверхности, повидимому, связана с растворимостью $PbSO_4$ и со степенью пересыщения раствора $PbSO_4$, образующегося у поверхности свинца. Условия, благоприятствующие высоким пересыщениям (как, например, повышение плотности тока или при заданной плотности—снижение растворимости $PbSO_4$ вследствие изменения концентрации серной кислоты или понижения температуры), приводят к образованию более тонких пассивирующих слоев (рис. 119). Из-за уменьшения толщины пассивирующей пленки $PbSO_4$ уменьшается количество электричества, которое можно получить при разряде свинцового аккумулятора. Большое

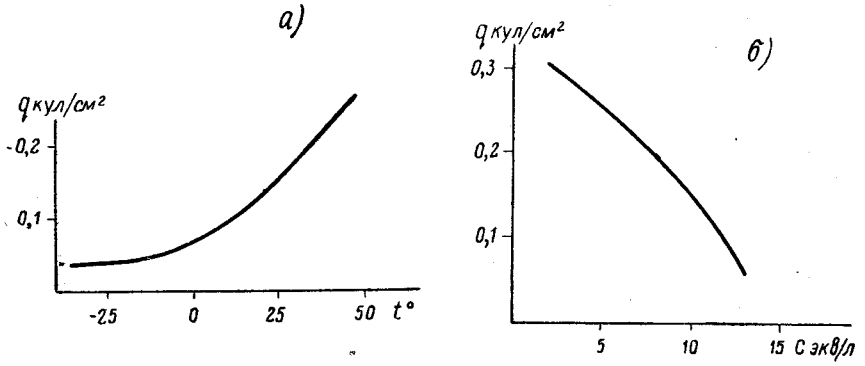


Рис. 119. Изменение количества вещества в пассивирующем слое сульфата свинца q на свинце, выраженного в кулонах на $см^2$ поверхности, зависимости от температуры (*а*) и концентрации серной кислоты

влияние на толщину пассивирующего слоя оказывают поверхностно-активные вещества, например, желатина способствует утолщению слоя.

Аналогичный механизм пассивации имеет место, повидимому, и в ряде других случаев, например, при анодной пассивации серебра в растворе галогенидов[16].

Как видно из рис. 117, после заполнения большей части поверхности свинца слоем $PbSO_4$ дальнейшее пропускание тока приводит к сильному сдвигу потенциала в анодную сторону. Электрохимический процесс при этом, однако, не прекращается, так как в слое $PbSO_4$ еще остаются или вновь возникают поры. Смещение потенциала в положительную сторону при закрытии электрода пассивирующей пленкой часто объясняли омическим падением потенциала, обусловленным высоким сопротивлением электролита в порах. Такая точка зрения особенно защищалась В. Мюллером[2]. Хотя омическое падение потенциала в электролите в порах для некоторых систем и может достигать заметной величины, однако в большинстве случаев это объяснение неправильно. В случае свинца в растворах H_2SO_4 омическое падение потенциала ничтожно мало, и наблюдаемый сдвиг потенциала вызван поляризацией электрода, связанной с большим значением плотности тока в порах.

Большое смещение потенциала в анодную сторону приводит к тому, что начинается новый анодный процесс, при котором свинец переходит уже не в двухвалентную, а в четырехвалентную форму, а именно—в PbO_2. Появление соединений высшей валентности, происходящее вследствие сдвига потенциала в положительную сторону, часто наблюдается при

явлениях пассивации, независимо от характера пассивирующей пленки. Так, при пассивации хрома нормальный процесс перехода хрома в ионы двухвалентного (и частично трехвалентного) хрома прекращается, но при достаточно высоких положительных потенциалах наблюдается образование ионов хромата, в которых хром шестивалентен. Железо в концентрированных щелочных растворах, приведенное в пассивное состояние по отношению к процессу образования соединений двухвалентного железа, в зависимости от условий опыта может, как сказано выше, переходить в раствор с образованием ферритов, в которых железо трехвалентно, или, при еще более положительных потенциалах, с образованием соединений шестивалентного железа—ферратов.

Фазовые пассивирующие слои, отделяя большую или меньшую часть поверхности электрода от раствора, могут изменять условия протекания электрохимических реакций на остальной, не закрытой поверхности. Если слой обладает значительной металлической электропроводностью (как, например слой Fe_3O_4 на железе), то и на закрытой поверхности при подходящих условиях может протекать электрохимический процесс. Так, если раствор содержит кислород, он может восстанавливаться не только на незакрытом металле, но и на поверхности окисного слоя (см. следующую главу).

Пассивация анодно растворяющегося металла в некоторых случаях существенно зависит от кристаллической формы появляющегося осадка. Например, при анодном растворении цинка в щелочах при небольших плотностях тока, какие применяются в гальванических элементах, пассивация цинка происходит лишь в том случае, когда из насыщенного цинкатного раствора выделяется ромбическая модификация гидроокиси цинка[17]. Это имеет место в концентрированных растворах щелочи при низких температурах или в растворах щелочи средних концентраций при комнатной температуре. Пассивация электрода связана с тем, что эта модификация гидроокиси цинка покрывает электрод сплошным плотно прилегающим слоем. Образование же негидратированной окиси цинка (в концентрированных растворах едкого кали при комнатной температуре) или призматической модификации гидроокиси цинка (в сравнительно разбавленных растворах при низких температурах) не приводит к пассивации цинкового электрода, так как кристаллизация этих соединений и рост их кристаллов не приводит к появлению плотно прилегающей сплошной пассивирующей пленки на электроде.

Несмотря на широкую распространенность явлений «механической» пассивации, нужно помнить, что большое число наблюдаемых при пассивации явлений не могут быть истолкованы на основе представлений, учитывающих лишь экранирующее действие пассивирующего слоя. Как это уже подчеркивалось, разнообразные эффекты, которые наблюдаются в присутствии посторонних атомов на поверхности электрода, свидетельствуют о глубоких химических изменениях ее свойств и не могут быть сведены к механическому закрытию поверхности. Было бы однако, совершенно неправильно сделать отсюда вывод о том, что экранирование поверхности не играет существенной роли в явлениях пассивности. Состояние поверхностного слоя зависит от плотности проходящего через него тока. Последняя, же, очевидно, возрастает во много раз, если большая часть поверхности электрода экранирована непроводящей пленкой окислов или нерастворимых солей, а электрохимические процессы сосредоточены только в порах. Кроме того, перемешивание раствора в порах затруднено, что облегчает изменение его состава. Поэтому при построении полной теории пассивности обязательно должна быть учтена не толь-

ко химическая природа адсорбционных или других пассивирующих слоев, близких по своей толщине к молекулярным, но и разнообразные структурные свойства более толстых пленок, находящихся на поверхности электрода.

Историческая заслуга широкой постановки этой части проблемы пассивности принадлежит акад. В. А. Кистяковскому[5], который в своей фильмовой теории пассивности и коррозии охватил целый ряд процессов, происходящих в окисных пленках и влияющих на их защитные свойства. В. А. Кистяковский подчеркивает, что защитные пленки должны иметь коллоидное строение и считает, что разрушение пленки идет за счет образования коррозионных центров, напоминающего кристаллизацию; с положением об исчезновении защитных свойств при кристаллизации пленки в настоящее время согласиться нельзя.

При рассмотрении пассивности нержавеющих сталей Г. В. Акимов[18] пришел к выводу, что большая часть поверхности закрыта тонкой, плотной (фазовой) пленкой, под которой (и в ее порах) находятся атомы или ионы кислорода, прочно адсорбированные на поверхности. Сочетание тонкой, эластичной, прочной пленки и адсорбированного кислородного слоя определяет высокую коррозионную стойкость нержавеющих сталей в средах, содержащих окислители.

Для дальнейшего развития наших представлений о явлении пассивности большое значение имеет исследование кристаллической структуры поверхностных пленок[19], их пористости, распределения в них дефектных мест и т. д.[20], с применением методов электронографии, электронной микроскопии и электрохимических измерений.

§ 3. ОБРАЗОВАНИЕ ПАССИВИРУЮЩИХ СЛОЕВ НА ГРАНИЦЕ МЕЖДУ МЕТАЛЛОМ И ЭЛЕКТРОЛИТОМ И ОКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ГАЗООБРАЗНЫМ КИСЛОРОДОМ

Сопоставление явлений, происходящих при образовании окисных пленок на границе между металлами и электролитами, с одной стороны, и при взаимодействии металлов с газообразным кислородом—с другой, представляет значительный интерес.

Остановимся вначале вкратце на основных кинетических закономерностях, которым подчиняются последние.

Для кинетики взаимодействия металлов с газообразным кислородом существенное значение имеет соотношение между атомным объемом металла и молекулярным объемом образующегося из него окисла. В том случае, когда последний больше первого, как это имеет место, например, при окислении железа или алюминия, в результате окисления часто образуется сплошной слой окисла, в той или другой мере обладающий защитными свойствами. Вследствие уменьшения объема, связанного с переходом от атома металла к содержащемуся в окиси иону, увеличение объема при окислении металла происходит не всегда; например, оно не происходит при окислении щелочных металлов. В этом случае не получается сплошных слоев окисла, и окисление идет беспрепятственно до конца, по крайней мере при не слишком низких температурах.

При наличии сплошных окисных пленок скорость окисления уменьшается во времени по характерным законам. Наиболее простое соотношение получается в том случае, когда толщина образовавшейся пленки превышает молекулярные размеры, и скорость процесса в целом определяется диффузией реагирующего вещества через пленку, причем коэффициенту

диффузии D можно приписать постоянное значение, не изменяющееся при увеличении толщины пленки x. Так как скорость диффузии обратно пропорциональна толщине слоя, через который происходит диффузия, то в этом случае очевидно,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{KD}{x}, \tag{269}$$

где K—некоторый фактор пропорциональности, t—время. При интегрировании уравнения (269) получается соотношение

$$x^2 = 2KDt, \tag{270}$$

выражающее параболический закон роста пленки. Уравнение (270) правильно только при не слишком малых значениях x, так как вышеизложенные соображения неприменимы к пленкам молекулярных размеров[21].

Из-за медленности диффузионных процессов в твердых телах диффузию в сплошных окисных пленках, покрывающих металл, практически можно наблюдать только при повышенных температурах. Некоторые сорта сталей (например, хромистые стали, содержащие добавки кремния, молибдена или других элементов) сохраняют устойчивость по отношению к кислороду при высоких температурах, достигающих 1000° С.

Особый интерес представляет выяснение вопроса о том, какие именно частицы диффундируют через пленку. Как показывает опыт, во многих случаях при росте пленок под действием кислорода (и других агрессивных агентов, например, серы, галоидов) происходит диффузия металла от границы металл/пленка к ее внешней поверхности, причем металл диффундирует не в виде атомов, а в виде ионов с одновременным перемещением электронов. Электроны присоединяются у внешней поверхности пленки к кислороду с образованием ионов кислорода. Таким образом, в пленку, с одной стороны, поступают ионы металла, с другой же—ионы кислорода, и пленка растет в результате электрохимического процесса, причем замыкание этой своеобразной электрической цепи происходит благодаря движению электронов через пленку[22].

Прохождение металла через пленку возможно только, если состав ее отличается от стехиометрического, причем отклонения эти бывают разного рода. Так, в случае окисления цинка окисная пленка вблизи поверхности металла содержит избыток ионов цинка по сравнению с составом, который бы точно отвечал формуле ZnO, и эквивалентное количество электронов. Избыточные ионы Zn^{++} распределены между узлами решетки. У внешней поверхности концентрация этих избыточных ионов падает почти до нуля. При процессе окисления происходит диффузия ионов цинка и электронов от внутренней к наружной поверхности пленки.

Другая картина наблюдается в случае окисления меди с образованием закиси меди. Состав образующегося окисла и в этом случае отличается от стехиометрического состава Cu_2O, однако уже не в сторону избытка металла, а в сторону избытка кислорода. В решетке Cu_2O часть мест, которые должны были быть заняты ионами Cu^+, свободны, а недостаток в положительных зарядах по сравнению с зарядами анионов O^{--} компенсируется заменой части ионов Cu^+ на ионы Cu^{++}. Последние можно рассматривать, как места недостатка электронов или электронные «дырки». Недостача ионов Cu^+ и концентрация «дырок», очевидно, больше у внешней границы слоя, чем у внутренней. При окислении происходит диффузия ионов Cu^+ от внутренней к внешней поверхности, осуществляемая благодаря ряду последовательных переходов ионов Cu^+ с занятых мест на свободные, и обмен электронами между ионами Cu^+ и Cu^{++}, который можно рассматри-

вать, как движение «дырок» от внешней поверхности к внутренней. Более глубокий анализ условий движения заряженных частиц в обоих случаях приводит к выводу, что скорость окисления меди должна быть больше скорости окисления цинка и сильнее зависеть от давления кислорода, чем последняя.

Применение теории диффузии и электропроводности в ионных проводниках и полупроводниках, созданной в первую очередь советскими учеными, в частности, Я. И. Френкелем, позволяет и в других случаях разобраться в явлениях, происходящих при росте окисных и других слоев на металлах. Опыт показывает, однако, что наряду с движением катионов и электронов нужно, вообще говоря, учитывать и движение анионов, а, согласно некоторым авторам, и атомов кислорода. Количественное развитие этих представлений приводит к соотношению, из которого при некоторых упрощающих допущениях можно вывести уравнение (270).

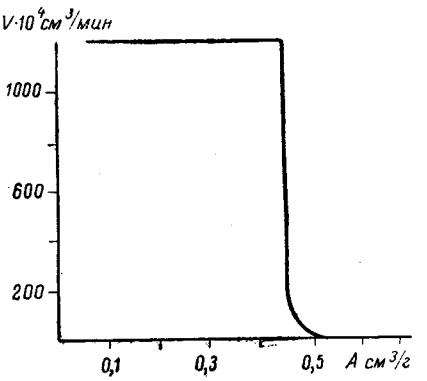


Рис. 120. Зависимость скорости v окисления железного порошка от количества A поглощенного кислорода. Скорость окисления выражена в $см^3$ поглощенного кислорода в минуту

В некоторых системах наряду с медленностью диффузии необходимо учитывать и медленность самой реакции на границе между пленкой и газом (или между пленкой и металлом). В этих случаях при малых толщинах скорость роста определяется скоростью реакции, а при больших — скоростью диффузии[21].

Для электрохимии особый интерес представляют отклонения от выраженного уравнением (270) параболического закона роста в случае очень тонких пленок, состоящих только из одной или нескольких кристаллических ячеек окисла. Такие отклонения наблюдаются при окислении железа, алюминия, нержавеющих сталей и других металлов при не слишком высоких температурах. На рис. 120 дана зависимость скорости окисления железа от поглощенного количества кислорода[23]. В этих опытах кислород приводился в соприкосновение с железом последовательными порциями при 20°С, и наблюдалась скорость поглощения. Вначале последняя была очень велика, но после поглощения определенного количества кислорода, т. е. образования пленки определенной толщины, скорость резко падала до очень малого значения. При низких температурах это значение настолько мало, что рост пленки после достижения указанного предельного значения практически полностью останавливается. При более высоких температурах можно наблюдать дальнейший рост пленки и во второй, медленной стадии процесса окисления, который постепенно замедляется при увеличении толщины окисного слоя, как это было разобрано выше. Наконец, при еще более сильном повышении температуры скорость роста во второй (медленной) стадии настолько возрастает, что граница между первой и второй стадиями исчезает.

Таким образом, в сравнительно широком интервале температур существует предельное значение толщины пленки, при котором реакция взаимодействия с кислородом резко замедляется или практически останавливается. Остановка реакции окисления при определенной толщине окисной пленки внешне аналогична переходу в пассивное состояние,

и к ней также часто применяют термин пассивация металла. Наличие быстрой и медленной стадии окисления в случае железа было обнаружено Лэнгмюром; в дальнейшем явление это было исследовано А. А. Кочетковым и другими[24].

Как было показано Р. Х. Бурштейн, толщина предельного слоя 15 железе сильно зависит от температуры. В интервале температур от —130 до —70°С реакция окисления останавливается при образовании покрытия, содержащего на каждый атом железа на его поверхности два атома кислорода (рис. 121), при комнатной температуре толщина предельного слоя в два раза больше и при 200° С она примерно в 10 раз больше, чем при —70°[23].

Был сделан ряд попыток объяснения резкого падения скорости окисления при достижении определенного значения толщины окисной пленки. Мотт использовал представление, до некоторой степени аналогичное тому, которое применяется для истолкования действия поля

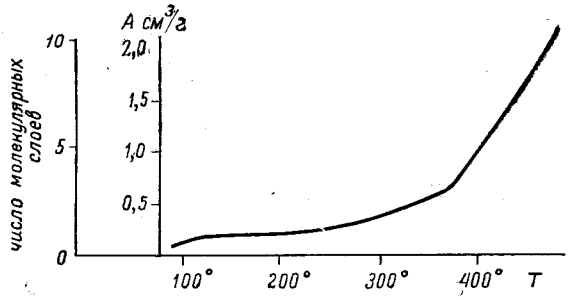


Рис. 121. Количество поглощенного кислорода, соответствующее концу первой стадии адсорбции в зависимости от температуры (в градусах Кельвина) при окислении железа

в теории замедленного разряда, предположив, что положительные заряды поверхности металла и отрицательные заряды ионов кислорода у внешней поверхности пленки образуют двойной слой, поле которого облегчает проникновение металлических ионов через пленку. По мере утолщения пленки напряженность этого поля уменьшается, и проникновение ионов затрудняется, что приводит к уменьшению скорости роста пленки[25].

Другие объяснения были предложены И. А. Смирновым[26] и П. Д. Данковым[27]. П. Д. Данков связывает замедление скорости роста окисной пленки с уменьшением во времени числа дефектных мест в решетке окисла, обеспечивающих возможность диффузии атомов металла.

Механизм этого явления в настоящее время не может еще считаться окончательно выясненным. Во всяком случае резкое замедление скорости роста при достижении определенной толщины показывает, что перемещение ионов и атомов при росте очень тонких пленок происходит по механизму, отличному от обычной диффузии, которая наблюдается в более толстых слоях. Несмотря на некоторое сходство, существующее между возникновением защитных пленок при окислении металлов газообразным кислородом в отсутствие влаги и пассивацией при действии растворенных окислителей или анодной поляризации, явления эти нельзя считать тождественными.

Количество электричества, необходимое для пассивации железного электрода, зависит от условий образования поверхностного окисла. В то время как при посадке кислорода анодной поляризацией можно достиг-

нуть пассивации электрода количествами, соответствующими образованию доли монослоя, при окислении железа газообразным кислородом для пассивации требуется значительно большее количество последнего. Как было показано, об электрохимической активности электрода можно судить по длине задержки на кривой зависимости потенциала от пропущенного количества электричества (рис. 111). При полной предварительной пассивации железа на воздухе эта задержка исчезает, т. е. на таком электроде при анодной поляризации $Fe(OH)_2$ в растворах щелочи не образуется, и электрод практически сразу переходит в область более положительных потенциалов.

В случае действия газообразного кислорода такой результат достигается только после поглощения железом хотя и небольших количеств кислорода, но все же значительно превышающих количества, необходимые для заполнения монослоя. Так, количество кислорода, соответствующее $2 \cdot 10^{15}$ молекул кислорода на квадратный сантиметр истинной поверхности электрода, не пассивирует заметно электрод при комнатной температуре, хотя оно уже достаточно для образования слоя окисла $\gamma - Fe_2O_3$ толщиной в среднем около 6Å. Полная пассивация достигается только после посадки $4 \cdot 10^{15}$ молекул. Более того, при анодной поляризации в разбавленных растворах щелочи предварительная посадка из газовой фазы малых количеств кислорода, недостаточных для полной пассивации, вызывает даже заметное увеличение количества $Fe(OH)_2$, образующегося при последующей анодной поляризации[23]. Это своеобразное активирующее действие малых количеств кислорода, посаженных из газовой фазы, связано, возможно, с проникновением их под внешний слой атомов решетки железа, которое можно обнаружить по изменению знака работы выхода электрона при адсорбции из газовой фазы малых и больших количеств кислорода (см. введение, § 9). Возможно, что при образовании окисной пленки за счет анодной поляризации в растворах электролитов поверхностные атомы кислорода остаются связанными с молекулами воды, что препятствует указанному подползанию. Вопрос о причине различия в эффективности пассивирующего действия кислорода при обоих способах образования поверхностного слоя требует еще дальнейшего изучения.

В случае алюминия также имеются большие различия между явлениями, наблюдаемыми при окислении газообразным кислородом и при анодной поляризации. Окисление алюминия в газообразном кислороде при комнатной температуре практически останавливается при образовании весьма тонкого защитного слоя окисла. Между тем при анодной поляризации в ряде электролитов, например, в серной кислоте, на алюминии толщина окисного слоя может быть значительно больше, чем толщина мономолекулярного слоя. Как видно из рис. 122, емкость двойного слоя алюминия в серной кислоте падает с увеличением потенциала. Если принять диэлектрическую постоянную окиси алюминия на поверхности алюминия равной 10, то из приведенных данных можно вычислить, что при потенциале выделения кислорода эффективная толщина окисного слоя равна приблизительно 70Å.

При более сильной и достаточно длительной анодной поляризации алюминия на нем можно наращивать сравнительно толстые окисные пленки, толщиной в микроны и в сотни микрон, что находит широкое применение на практике (так называемое анодирование алюминия). При анодировании на алюминиевый электрод накладывается разность потенциалов в несколько десятков вольт. Это приводит к увеличению толщины окисного слоя, так как в поверхностном слое создается весьма большой градиент потен-

циала, способствующий движению ионов в слое. В химически неактивных электролитах типа бикарбонатов или боратов процесс останавливается при образовании относительно тонких и плотных слоев; такие слои находят применение как изолирующие прослойки в электролитических конденсаторах и в выпрямителях. В химически более активных средах, например, в растворах серной или щавелевой кислот, вследствие разрушения

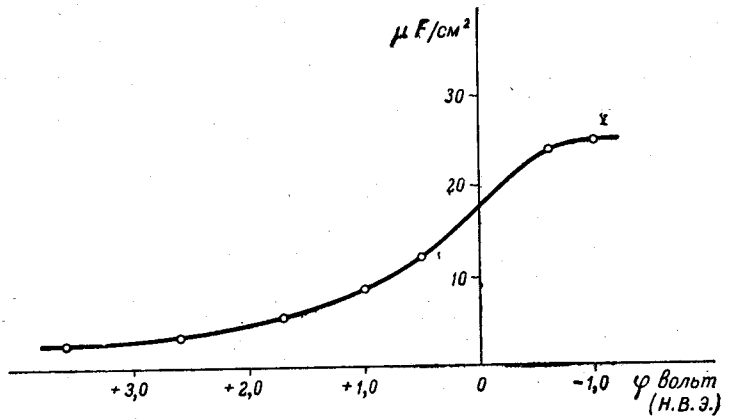


Рис. 122. Емкость алюминиевого электрода в 8 н. H_2SO_4 в зависимости от потенциала электрода

пленки под действием электролита, процесс анодного окисления алюминия продолжается далее. При этом получаются более толстые пористые слои, которые используются в качестве антикоррозионных защитных покрытий, обычно после заполнения пор подходящими наполнителями[28]. Профессор Казанского университета Н. П. Слугинов первый в 1877 г. предложил использовать получаемые при анодной поляризации окисные слои для антикоррозионной защиты алюминия[29].

§ 4. АКТИВАЦИЯ ПАССИВНЫХ МЕТАЛЛОВ ИОНАМИ ХЛОРА

Разрушение пассивирующего слоя и, следовательно, переход металла в активное состояние значительно облегчаются, если в растворе присутствуют некоторые анионы, например, ионы хлора. Так, хром, бывший в соприкосновении с атмосферным воздухом, помещенный в раствор H_2SO_4, остается пассивным; после добавления к раствору NaCl через некоторое время начинается растворение хрома с выделением водорода[30].

Активирующее действие ионов хлора проявляется и в щелочных растворах и не может быть, следовательно, объяснено более быстрым растворением окисной пленки в соляной кислоте по сравнению с ее растворением в серной.

При анодной поляризации пассивирующихся металлов в растворах, содержащих ионы хлора, получаются характерные поляризационные кривые, проливающие некоторый свет на механизм этого явления[31]. На рис. 123 приведена зависимость потенциала железного электрода от пропущенного количества электричества в щелочных растворах, содержащих ионы хлора. Поверхность электродов предварительно подвергалась различной обработке. Кривая 1 соответствует случаю электрода с окисной пленкой, образовавшейся при соприкосновении железа с воз-

духом при комнатной температуре; в случае кривой 2 электрод перед поляризацией был освобожден от окисной пленки нагреванием в водороде и запассивировался только после некоторой анодной поляризации. Для сравнения приведена также кривая 3, полученная при поляризации так же подготовленного железного электрода в растворе щелочи, не содержащем ионы хлора. Как видно, кривые зависимости потенциала от количества пропущенного электричества в присутствии ионов хлора имеют сначала нормальный ход, который можно ожидать соответственно в случае пассивного (кривая 1) и первоначально активного (кривая 2) железных электродов.

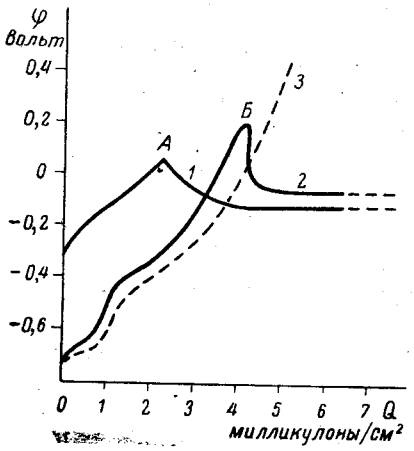


Рис. 123. Активирующее действие иона хлора при анодной поляризации железного электрода в щелочных растворах. Кривая *1*—поляризация в 2 н. NaCl+0,2 н. NaOH после окисления на воздухе. Кривая *2*—поляризация в 2 н. NaCl+ +0,05 н. NaOH после удаления окисной пленки восстановлением в водороде. Кривая *3*—поляризация в 0,05 н. NaOH после удаления окисной пленки (активации нет). Потенциал измерен против нормального водородного электрода

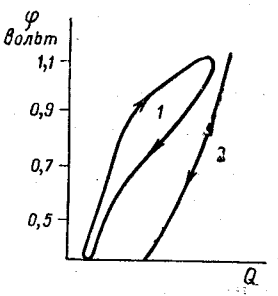


Рис. 124. Влияние ионов хлора на адсорбцию кислорода при поляризации платины: *1*—кривая заряжения в 5 н. H_2SO_4; *2*—в 5 н. H_2SO_4+0,02 н. HCl. Направление изменения потенциала указано стрелками. Потенциал измерен против нормального водородного электрода

Однако при достижении достаточно положительного потенциала (точки *А* и *Б*) в присутствии хлор-ионов наблюдается нарушение пассивного состояния, которое проявляется во внезапном сдвиге потенциала в отрицательную сторону. После этого потенциал устанавливается на некотором значении, при котором может неопределенно долго происходить растворение металла. Растворение не идет равномерно по всей поверхности анода, а локализуется в отдельных местах, в которых появляются углубления (так называемая точечная, или «питтинговая», коррозия). Аналогичные явления наблюдаются в присутствии других анионов. По своей способности к активации пассивных электродов анионы могут быть расположены в следующем порядке: $Cl^- > Br^- > J^- > F^- > ClO_4^- > OH^-$, SO_4^{--}. Порядок в этом ряду может несколько изменяться в зависимости от условий.

Эванс и др. связывают активирующее действие анионов с их ионным радиусом и способностью проникать через пассивирующую пленку. Последняя рассматривается при этом, как мембрана, проницаемая для ионов с малым радиусом и непроницаемая для ионов с большим радиусом.

Такое представление, однако, не выдерживает критики. Например, в щелочном растворе активирующее действие анионов на железо проявляется лишь при достаточно высоком положительном потенциале. Это ясно указывает на то, что мы имеем здесь дело с поверхностным явлением, зависящим от скачка потенциала в двойном слое.

Действительно, прямым опытом можно показать, что в присутствии ионов хлора имеет место адсорбционное вытеснение кислорода с поверхности металла. На рис. 124 изображены снятые осциллографически анодные и катодные кривые заряжения платинового электрода в растворах 5 н. H_2SO_4 (1) и 5 н. $H_2SO_4 + 0{,}02$ н. HCl (2). На верхней части кривой 1 как при катодной, так и при анодной поляризации ясно видна кислородная задержка, которая полностью отсутствует на кривой 2. Иными словами, присутствие ионов хлора в растворе препятствует адсорбции кислорода на поверхности платины[9]. При определенном достаточно положительном потенциале подобное же адсорбционное вытеснение кислорода хлором происходит и на некоторых участках поверхности железного электрода, вследствие чего в этих местах нарушается пассивирующая пленка и происходит активация железного электрода.

Активирующее действие ионов хлора может проявиться не только при анодной поляризации, но и в присутствии окислителей, смещающих потенциал металла в положительную сторону. При определенных соотношениях между концентрациями пассиватора и активатора в растворе во многих случаях наблюдаются периодические колебания потенциала металла, переходящего из пассивного состояния в активное, и обратно. Объяснение периодических явлений, по В. А. Кистяковскому, заключается в том, что вследствие конвективных перемещений электролита, бедного и богатого окислителем, происходит периодическая смена процессов, ведущих к образованию и к разрушению пассивирующей пленки[5].

Вопрос об условиях возникновения и устойчивости пассивирующих слоев является бесспорно одной из самых важных задач электрохимии, однако, несмотря на значительное накопление опытного материала, он еще не получил своего полного разрешения. Очевидно, что полная теория пассивности должна учитывать не только кинетику посадки и ионизации отдельных атомов кислорода, но и законы взаимодействия между ними, вероятность разрушения пассивирующего слоя благодаря растворению находящегося под ним металла и т. д.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ VII

1 К тексту

1. М. В. Ломоносов, 1, «Труды по физике и химии», М.—Л., 369 (1950).
2. В. Мюллер, Статья в сборнике «Электрохимическая теория коррозии», под ред. Г. В. Акимова, 151 (1938).
3. Uhlig u. Wulff, Metals Technol., **6** (4), 18 (1950).
4. Neumann, Zeit. Elektrochem., **55**, 287 (1951).
5. В. А. Кистяковский, Электрохимические реакции и электродные потенциалы некоторых металлов (1910); Электрохимия, часть 2 (1916).
6. Н. А. Изгарышев, Исследование в области электродных процессов, М., 1914.
7. Г. Б. Кларк и Г. В. Акимов, Исследования по коррозии металлов, «Труды Института физической химии», вып. 3 (1951).
8. Б. Н. Кабанов и Д. И. Лейкис, ЖФХ, **22**, 995 (1946); ДАН СССР, **58**, 1685 (1947); С. А. Розенцвейг и Б. Н. Кабанов, ЖФХ, **22**, 513 (1948).

9. Б. В. Эршлер, «Труды второй конференции по коррозии металлов», **2**, 52 (1943); ДАН СССР, **37**, 258, 262 (1942); ЖФХ, **14**, 357 (1940); **18**, 131 (1944).
10. Г. Б. Кларк и Г. В. Акимов, «Труды второй конференции по коррозии металлов», **2**, 33 (1943).
11. Bonhöffer u. Franck, Z. Elektrochem., **55**, 180 (1951); Bonhöffer u. Vetter, Z. phys. Chem., **196**, 127 (1950); Vetter, Z. Elektrochem., **55**, 274 (1951).
12. Ц. И. Залкинд и Б. В. Эршлер, ЖФХ, **25**, 565 (1951).
13. В. И. Веселовский, ЖФХ, **15**, 145 (1941); **22**, 1302 (1948); В. И. Гинзбург и В. И. Веселовский, ЖФХ, **24**, 366 (1950).
14. З. А. Иофа и Л. А. Медведева, ДАН СССР, **69**, 213 (1949).
15. Б. Н. Кабанов, «Труды второй конференции по коррозии металлов», изд. АН СССР, **2**, 67 (1943); ДАН СССР, **31**, 338, 582 (1941).
16. Л. Ю. Куртц, К вопросу об анодной пассивности металлов, изд. АН СССР (1936).
17. З. А. Иофа, С. Я. Мирлина и Н. Б. Моисеева, ЖПХ, **22**, 983 (1949).
18. Цитировано по В. П. Батракову, «Вестник АН СССР» № 8, 67 (1950).
19. П. Д. Данков, Проблемы кинетики и катализа, вып. 5, 45 (1948).
20. Е. Н. Палеолог и Г. В. Акимов, Сборник работ, под ред. Г. В. Акимова, Исследования в области электрохимического и коррозионного поведения металлов и сплавов, Гос. изд-во оборонной промышленности, М., 235 (1950).
21. В. И. Архаров, Окисление металлов, Металлургиздат (1945); Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, изд-во АН СССР (1945); Ю. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, под ред. Г. В. Акимова, Изд-во черной и цветной металлургии, М. (1941); 2-е изд., Лондон (1946).
22. C. Wagner, Z. phys. Chem. (B), **21**, 25 (1933); **32**, 447 (1936).
23. Н. А. Шумилова и Р. Х. Бурштейн, ДАН СССР, **61**, 475 (1948); Р. Х. Бурштейн, М. Д. Сурова и И. А. Зайденман, ЖФХ, **24**, 214 (1950); Р. Х. Бурштейн, Н. А. Шумилова и К. А. Гольберт, ЖФХ, **22**, 792 (1946).
24. А. А. Кочетков, «Известия АН СССР», ОХН, 390 (1944); I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., **39**, 1380 (1918).
25. N. Mott, Trans. Far. Soc., **36**, 472 (1940); **43**, 429 (1947); N. Cabrera, N. Mott, Rep. Progress Phys., **12**, 163 (1949).
26. И. А. Смирнов, ЖЭТФ, **14**, 46 (1944).
27. П. Д. Данков, ДАН СССР, **51**, 449 (1946); «Труды второй конференции по коррозии металлов», изд. АН СССР, **2**, 121 (1943).
28. Г. В. Акимов, Н. Д. Томашов и М. Н. Тюкина, ЖОХ, **12**, 433, 568 (1942); Н. Д. Томашов, «Вестник инженеров и техников», 59/2/(1946). Н. Д. Томашов и М. Н. Тюкина, Исследования по коррозии металлов, **1**, 110, 126, изд. АН СССР (1951).
29. П. П. Слугинов, ЖРФХО, Физический отд., **10**, 2 (1878).
30. Н. А. Изгарышев и А. Д. Обручева, Сборник работ по чистой и прикладной химии, № 1, 93 (1923); Н. А. Изгарышев, «Труды второй конференции по физико-химическим вопросам (1928).
31. Л. В. Ванюкова и Б. Н. Кабанов, ДАН СССР, **59**, 917 (1948).
32. В. В. Лосев, Диссертация, Институт физической химии АН СССР (1951).

2. Общая

1. «Труды второй конференции по коррозии металлов», изд. АН СССР, **1** (1940), **2** (1943).
2. В. А. Кистяковский, Электрохимические реакции и электродные потенциалы некоторых металлов (1910).
3. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, изд. АН СССР (1945).
4. В. И. Архаров, Окисление металлов, Металлургиздат (1945).
5. K. Hauffe, Zur Theorie der Oxydation von Metallen und Metall-Legierungen, Werkstoffe u. Korrosion, **2**, 131, 221, 243 (1951).
6. Ю. Р. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, перев. с 1-го изд., под ред. Г. В. Акимова, Гос. изд-во черной и цветной металлургии, М. (1941); 2-е изд., Лондон (1946).

Глава VIII

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

§ 1. ХИМИЧЕСКИЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Процесс самопроизвольного растворения металлов в растворах электролитов является одной из основных причин коррозии (химического разрушения) металлов.

Проблема коррозии металлов, ввиду ее исключительного прикладного и народнохозяйственного значения, давно привлекала внимание многих исследователей. Ряд ценных наблюдений в этой области был сделан уже М. В. Ломоносовым. В настоящее время имеется большая литература, охватывающая как теоретические, так и многочисленные практические вопросы по коррозии металлов и по методам защиты от нее. В данной книге мы не имеем возможности подробно остановиться на имеющемся богатом опытном материале, который можно найти в специальных курсах по коррозии металлов (см. общий список литературы в этой главе), и коснемся лишь некоторых основных принципиальных сторон теории растворения металлов.

Процесс растворения металлов в растворах электролитов (в отличие от процессов растворения в воде таких веществ, как сахар или соль) сопровождается химическими изменениями: металл переходит в раствор с образованием ионов или малодиссоциированных соединений металла; одновременно с этим происходит выделение газообразного водорода или восстановление веществ, находящихся в растворе. Так, например, растворение цинка в серной кислоте сопровождается образованием раствора сернокислого цинка и выделением водорода; во время растворения меди в концентрированной азотной кислоте образуется азотнокислая медь и продукты восстановления азотной кислоты—окислы азота.

В отличие от процессов анодного растворения металлов под действием внешнего электрического тока (в электролитических ячейках или в химических источниках тока) растворение металлов, происходящее при простом соприкосновении металла с раствором, часто называют саморастворением металлов.

Реакция взаимодействия металла с другими веществами может протекать по двум различным механизмам:

а) в виде химической реакции без участия свободных электронов,

б) в виде электрохимической реакции.

Так, взаимодействие натрия с газообразным хлористым водородом идет в одну стадию согласно уравнению

$$Na + HCl \rightarrow NaCl + H.$$

Разделение всего процесса на отдельные самостоятельные стадии, связанные, например, с предварительным отщеплением электрона от атома натрия ($Na \rightarrow Na^+ + e$), с переходом электрона к молекуле HCl ($HCl + e \rightarrow H + Cl^-$) и с последующим взаимодействием ионов Na^+ и Cl^- с образованием молекулы NaCl было бы в данном случае энергетически слишком невыгодным из-за необходимости создания свободных ионов в газовой фазе. Следовательно, здесь протекают не электрохимические реакции с участием электронов, а чисто химическая реакция.

В водном растворе соляной кислоты та же реакция происходит по электрохимическому механизму: натрий переходит в раствор в виде ионов, оставляя соответствующее количество свободных электронов в металле; наряду с этой анодной реакцией происходит, с участием свободных электронов, катодное восстановление ионов водорода.

Одно из принципиальных различий между этими двумя механизмами заключается в том, что при электрохимическом механизме весь процесс состоит из двух или нескольких параллельных стадий, протекающих одновременно и с одинаковыми скоростями (т. е. с участием одинакового числа электронов), но в остальном являющихся независимыми друг от друга. Такие параллельные электрохимические реакции принято называть сопряженными. Независимость этих сопряженных реакций друг от друга выражается в том, что, как будет видно из дальнейшего, в ряде случаев можно оказывать влияние на течение одной из этих реакций, не изменяя основных кинетических закономерностей другой. Изменением состава раствора и других условий опыта можно, например, заменить реакцию восстановления ионов водорода реакцией восстановления других веществ, не изменяя при этом природу анодного процесса ионизации металла. Количественные соотношения, которые при этом наблюдаются, будут уточнены нами в последующем изложении.

Если поверхность растворяющегося металла является неоднородной (например, при наличии в металле включений других металлов или интерметаллических соединений), то при электрохимическом механизме растворения металлов, вследствие такой независимости отдельных стадий, может происходить пространственное разделение сопряженных катодного и анодного процессов. В этом случае на одних участках (например, на поверхности чистого металла) происходит преимущественно процесс анодного растворения металла; оставшиеся электроны переходят по металлу к тем местам, на которых преобладают катодные реакции (например, на обнаженных участках инородных включений). Такая картина напоминает работу гальванического элемента, в котором отрицательный электрод (например, цинк) растворяется, когда он соединен проводником со вторым электродом, а на последнем восстанавливаются ионы водорода или другие вещества. В гальваническом элементе основные катодный и анодный процессы пространственно полностью разделены.

В отличие от этой картины при растворении металла по химическому механизму переход металла в раствор и выделение водорода происходит в одном акте на одном и том же участке поверхности.

Рассматривая различные реакции, иногда трудно заранее сказать, протекают ли они по химическому механизму или по электрохимическому. Чисто химический механизм растворения наблюдается, повидимому, при взаимодействии металлов с некоторыми безводными растворами, например, с раствором хлористого водорода в бензоле или с раствором иода в сухом хлороформе*. При растворении металлов в водных растворах электролитов в подавляющем большинстве случаев имеет место электрохимический механизм растворения с участием свободных электронов. Правда, и в этих случаях не исключена возможность, что наряду с электрохимическими реакциями в некоторой степени происходит и чисто химическое взаимодействие металла с электролитом, но значение последнего—подчиненное, и во всех практически важных случаях растворения металлов в водных растворах можно ограничиться рассмотрением электрохимического механизма. К выводу об электрохимическом механизме растворения пришел в 1880 г. Н. Каяндер, который провел систематическое изучение скорости растворения металлов в различных электролитах[1].

Основные вопросы теории электрохимического растворения металлов касаются взаимной связи анодных и катодных процессов, происходящих на поверхности металла.

Уже в 1830 г. Де-ля-Рив[3] установил зависимость процесса растворения металлов от наличия включений или других неоднородностей поверхности, которые образуют совместно с чистой поверхностью металла большое число короткозамкнутых гальванических элементов микроскопических размеров—так называемых местных (локальных) элементов, или микроэлементов. В результате работы локальных элементов происходит растворение основного металла. В таких элементах анодный процесс протекает на чистой поверхности металла, а катодный процесс—на включениях. Закономерности распределения катодного и анодного процессов в других случаях могут, конечно, сильно отличаться от рассмотренного здесь простейшего примера.

Первое количественное оформление теории локальных элементов было дано Н. П. Слугиновым, который связал скорость разрушения металла с электродвижущей силой и сопротивлением локальных элементов[4]; аналогичное соотношение значительно позже было предложено Пальмаэром[5].

Теория локальных элементов получила в дальнейшем широкое развитие; особенно ценный вклад был сделан в нее советскими исследователями—Г. В. Акимовым и его сотрудниками[6].

Как будет видно из дальнейшего, наличие короткозамкнутых микроэлементов, т. е. пространственное разделение катодной и анодной реакции, возможность которого вытекает из электрохимической природы коррозионного процесса в целом, во многих практических важных случаях приводит к значительному ускорению последнего. В классической теории коррозии отсюда часто делается неправильный вывод о полной химической устойчивости металла с совершенно чистой и однородной поверхностью. В действительности, однако, однородность поверхности металла не является препятствием для одновременного протекания на ней как анодных, так и катодных процессов, так что и химически чистый и однородный (например, жидкий) металл может растворяться в растворе

* При воздействии газов, содержащих водяные пары, коррозия металлов происходит при участии адсорбированной пленки воды, и, как в водных растворах электролитов, она протекает по электрохимическому механизму. Растворение металлов в плохо проводящих неводных растворах в некоторых случаях протекает также по электрохимическому механизму.

электролита. Если физические и химические свойства всех точек поверхности одинаковы, то в любой точке с равной вероятностью могут протекать катодные и анодные процессы, и нельзя разграничивать катодные и анодные участки. Возможность растворения гомогенных металлов приводит к выводу, что и на гетерогенной (неоднородной) поверхности не происходит полной дифференциации катодных и анодных процессов; на такой поверхности работа локальных элементов и связанное с ней растворение металла накладывается на растворение, происходящее как результат сопряженных реакций в пределах каждого из однородных участков поверхности. В зависимости от степени неоднородности поверхности в разных случаях степень дифференциации катодных и анодных процессов может быть различной.

Наряду с вопросом о взаимной связи катодных и анодных процессов при изучении растворения металлов часто возникают вопросы, связанные с накоплением продуктов коррозии. Если продукты коррозии хорошо растворимы (например, при растворении железа в соляной кислоте), то они удаляются из реакционной зоны путем диффузии и конвекции; в таких случаях поверхностная концентрация этих веществ может быть рассчитана по уравнениям диффузионной кинетики (см. главу I). Однако очень часто продукты коррозии нерастворимы и осаждаются на металле в виде более или менее плотной пленки. Образование и рост таких пленок на поверхности металлов, а также адсорбционных пассивирующих слоев, естественно, сильно влияет на реакцию растворения и в некоторых случаях может привести к замедлению ее или почти полному прекращению. Таким образом, явления пассивности, рассмотренные в главе VII, имеют большое значение при протекании коррозионных процессов, что было особенно подчеркнуто в работах В. А. Кистяковского.

В настоящей главе основные закономерности растворения металлов будут рассмотрены сначала на примере металлов с однородной поверхностью; вслед за этим в § 7 мы разберем те особенности, которые наблюдаются при растворении металлов с неоднородной поверхностью. При рассмотрении этих вопросов мы обратим внимание преимущественно на случаи растворения металлов в кислых растворах, в которых продукты реакции часто хорошо растворимы. В нашем изложении мы остановимся лишь на простейших системах и, в частности, не сможем коснуться практически важного случая коррозии на границе трех фаз, исследованного В. А. Кистяковским и его сотрудниками[2].

§ 2. СОПРЯЖЕННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И СТАЦИОНАРНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ЭЛЕКТРОДОВ

При рассмотрении закономерностей реакции выделения водорода мы указывали на то, что на платинированном электроде, погруженном в насыщенный водородом раствор электролита, возможно одновременное протекание двух электрохимических реакций: реакции разряда ионов водорода $H^+ + e \rightarrow {}^1/_2 H_2$ и обратной реакции ионизации водорода ${}^1/_2 H_2 \rightarrow H^+ + e$; скорости этих двух реакций (в электрических единицах) мы обозначили через $\vec{i}$ для реакции разряда и $\overleftarrow{i}$—для реакции ионизации.

В равновесном состоянии, когда электрод не поляризуется, реакции разряда и ионизации компенсируют друг друга и скорости их равны $\vec{i} = \overleftarrow{i} = i^0$ (i^0 =равновесный ток обмена). При прохождении электрического тока через электрод равновесие нарушается, нарушается и равенство скоростей

прямой и обратной реакций. Скорости этих реакций зависят от потенциала электрода, от концентрации ионов водорода, от давления молекулярного водорода и от других факторов. Эта связь выражается кинетическими уравнениями данной электрохимической реакции. Вид уравнений и числовые значения входящих в них постоянных зависят от характера электродной реакции и природы электрода.

В главе III было показано, что для ряда электродов реакция выделения водорода подчиняется кинетическому уравнению*

$$\vec{i} = k_1 [H^+] e^{-\frac{\alpha F \varphi}{RT}}, \qquad (271)$$

в то время как для обратной реакции ионизации водорода справедливо уравнение

$$\overleftarrow{i} = k' p_{H_2}^{1/2} e^{\frac{\beta F \varphi}{RT}}. \qquad (272)$$

При теоретическом рассмотрении реакции выделения водорода было сделано допущение, заключающееся в том, что кинетические закономерности протекания каждой из упомянутых реакций могут быть рассмотрены независимо от закономерностей протекания другой реакции; иными словами, предполагалось, что на скорость электрохимической реакции не влияет одновременное протекание другой реакции на том же электроде. Как уже указывалось (глава III), правильность этого допущения может быть обоснована на опыте, например, определением величины тока обмена при равновесном потенциале.

На кинетические уравнения прямой и обратной реакции накладывается единственное требование о том, чтобы при равновесном потенциале и при любой концентрации компонентов скорости обеих реакций равнялись бы друг другу. Если подставить в уравнения (271) и (272) вместо переменной φ значение равновесного потенциала в данной системе φ_p, правые части этих уравнений должны принять одинаковое значение.

Последнее условие можно сформулировать также следующим образом: если известно кинетическое уравнение прямой и обратной реакции и если значение равновесного потенциала не известно, то это последнее значение может быть найдено как решение уравнения, выражающего условие электрохимического равновесия: $\vec{i} = \overleftarrow{i}$.

Как было показано в главе III, решение этого уравнения, действительно, приводит к хорошо известному из термодинамики выражению для равновесного потенциала.

Указанная выше картина справедлива для любого электрода, на поверхности которого протекает только одна пара электрохимических реакций (т. е. прямая и обратная реакция), как, например, для цинкового электрода, погруженного в раствор сернокислого цинка (реакция разряда и ионизация цинка), для платинового электрода, погруженного в смесь солей двух- и трехвалентного железа (реакции окисления Fe^{++} и восстановления Fe^{+++}). Очень часто встречаются, однако, случаи, когда на электроде одновременно протекает большее число реакций. С такими явлениями мы встречаемся, в частности, в процессах растворения металлов в растворах электролитов.

---

* Ради упрощения в этой главе мы везде, где обратное специально не оговорено, будем в качестве первого грубого приближения считать величину ψ_1 постоянной (т. е. относить все уравнения к растворам с одинаковой общей концентрацией электролита).

Представим себе металлический электрод, погруженный в раствор кислоты, насыщенный водородом. На поверхности этого электрода возможно протекание двух пар электрохимических реакций (с участием водорода и металла)

$$H^+ + e \rightarrow {}^1/_2 H_2, \text{ скорость реакции } \vec{i}_1$$

$${}^1/_2 H_2 \rightarrow H^+ + e \quad » \quad » \quad \overleftarrow{i}_1$$

$$Me^{n+} + ne \rightarrow Me \quad » \quad » \quad \vec{i}_2$$

$$Me \rightarrow Me^{n+} + ne \quad » \quad » \quad \overleftarrow{i}_2$$

Скорости этих реакций зависят от потенциала электрода и от концентраций реагирующих компонентов. Некоторые из этих реакций могут протекать со скоростью, неизмеримо меньшей скорости остальных; если, например, в первоначальный момент времени концентрация ионов металла в растворе равна нулю, то, естественно, и скорость реакции разряда этих ионов должна равняться нулю.

Многие металлы, помещенные в кислоты, растворяются с образованием соответствующих солей и газообразного водорода. Это означает, что в отсутствие внешнего тока скорость реакции ионизации металла и скорость реакции разряда ионов водорода превышают скорости соответствующих обратных реакций. Эффективная скорость растворения металла может быть выражена, как разность плотностей тока реакции ионизации и реакции разряда ионов металла $i_2 = \overleftarrow{i}_2 - \vec{i}_2$ в то время как скорость выделения водорода выражается, как разность плотностей тока разряда и ионизации водорода $i_1 = \vec{i}_1 - \overleftarrow{i}_1$.

Если электрод не включен в электрическую цепь и через него извне не проходит электрический ток, то выделение водорода и растворение металла происходят в эквивалентных количествах, т. е. скорости обоих процессов i_1 и i_2 равны

$$i_1 = i_2 = i_c \tag{273}$$

(i_c—скорость саморастворения металла) или, подставляя скорости отдельных электрохимических реакций, $\vec{i}_1 - \overleftarrow{i}_1 = \vec{i}_2 - \overleftarrow{i}_2$, и, следовательно,

$$\vec{i}_1 + \vec{i}_2 = \overleftarrow{i}_1 + \overleftarrow{i}_2. \tag{274}$$

Сумма скоростей всех катодных реакций равна сумме скоростей всех анодных реакций; количество электронов, освобождающееся в ходе одной реакции, равно количеству электронов, вступающих во вторую реакцию. На поверхности электрода не происходит накопления электрических зарядов, и электрическое состояние системы во времени не меняется, т. е. является стационарным. Уравнение (273) и выражает условие стационарности.

В отличие от рассмотренного выше примера платинированного водородного электрода отсутствие внешнего электрического тока в последнем случае еще отнюдь не может служить признаком равновесия. Хотя на поверхности электрода соблюдается баланс электрических зарядов, количество металла все время убывает, а газообразный водород все время накопляется, т. е. химический состав системы постепенно меняется.

Скорость этих химических изменений (т. е. скорость саморастворения металла) может быть вычислена, если известны кинетические закономерности отдельных электрохимических реакций, происходящих на поверхности электрода. Для расчета величин этих токов необходимо, помимо концентраций компонентов, знать еще величину потенциала электрода.

На металлическом электроде, погруженном в раствор кислоты, устанавливается некоторое стационарное значение потенциала, отличное от равновесного потенциала данного металла и от равновесного потенциала водородного электрода. Точно так же, как равновесный потенциал водородного электрода может быть выведен из условия равенства скоростей разряда и ионизации водорода, стационарный потенциал металлического электрода в растворе кислоты может быть, по крайней мере в принципе, определен при помощи уравнения (274), выражающего условие компенсации четырех электрохимических процессов. Для этой цели необходимо подставить в уравнение (274) выражения для зависимости скорости отдельных реакций от потенциала и концентраций и решить полученное уравнение относительно потенциала. Если предположить, что кинетические закономерности реакций разряда и ионизации металла имеют такой же вид, как и для реакций с участием водорода, то уравнение (274) принимает вид:

$$k_1 [H^+] e^{-\frac{\alpha_1 F\varphi}{RT}} + k_2 [Me^{n+}] e^{-\frac{\alpha_2 F\varphi}{RT}} = k_1' p_{H_2}^{1/2} e^{\frac{\beta_1 F\varphi}{RT}} + k_2' e^{\frac{\beta_2 F\varphi}{RT}}. \qquad (275)$$

Зная величину стационарного потенциала электрода, легко найти величину скорости саморастворения металлического электрода в растворе кислоты i_c.

$$i_c = k_1 [H^+] e^{-\frac{\alpha_1 F\varphi_c}{RT}} - k_1' p_{H_2}^{1/2} e^{\frac{\beta_1 F\varphi_c}{RT}} = k_2' e^{\frac{\beta_2 F\varphi_c}{RT}} - k_2 [Me^{n+}] e^{-\frac{\alpha_2 F\varphi_c}{RT}}. \qquad (276)$$

Входящие в эти уравнения значения концентраций могут быть заданы заранее или определяться условиями диффузии в рассматриваемой системе.

Уравнение (275) в таком виде, как правило, однако, не применяется для расчета величины стационарного потенциала. Как будет видно из дальнейшего, во многих случаях скорость некоторых электрохимических реакций значительно меньше скорости других, одновременно с ними протекающих. В этих случаях в уравнении (275) можно пренебречь членами, соответствующими более медленным реакциям, вследствие этого решение уравнения упрощается. Особенно простое решение получается в том случае, когда в уравнении (275) остаются только два члена, т. е. когда можно пренебречь скоростями всех реакций, кроме одной катодной и одной анодной.

Величины стационарного потенциала и скорости саморастворения металла могут быть легко найдены графическим путем. В главе III (рис. 68) мы уже познакомились со способом графического изображения зависимости скорости прямой и обратной электрохимической реакции от потенциала электрода. На рис. 125 в полулогарифмическом масштабе изображена такая же зависимость скоростей реакции от потенциала электрода, но уже для электрохимических реакций с участием как водорода, так и металла. В изображенном случае кривые для реакций с участием металла сильно сдвинуты в область отрицательных потенциалов по сравнению с кривыми, относящимися к выделению и ионизации водорода. Сплошными линиями приведены кривые зависимости эффективной скорости выделения водорода (i_1) и растворения металла (i_2) от потенциала электрода. В отсутствие внешнего тока эти две скорости равны, т. е.

электрод принимает стационарный потенциал φ_c, соответствующий точке пересечения кривых i_1 и i_2. Скорость саморастворения металла i_c определяется абсциссой этой точки.

Как будет видно из следующих параграфов, выводы из изложенной теории электрохимического растворения металлов хорошо согласуются с опытными данными. Этим самым подтверждается правильность приня-

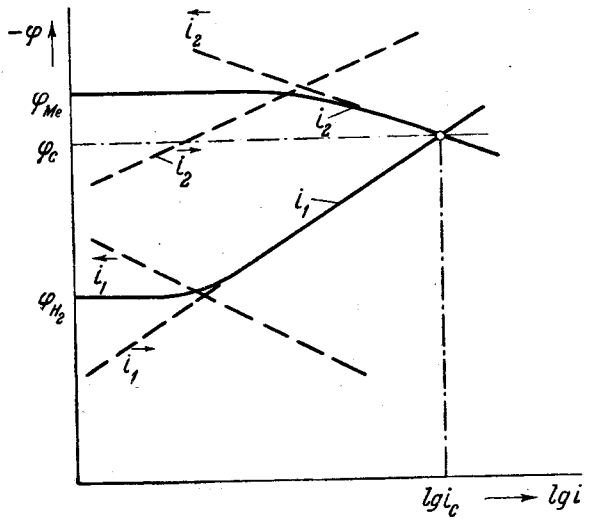


Рис. 125. Зависимость скоростей реакции разряда и ионизации водорода ($\vec{i}_1$ и $\overleftarrow{i}_1$) и металла ($\vec{i}_2$ и $\overleftarrow{i}_2$), а также суммарной скорости выделения водорода i_1 и растворения металла i_2 от потенциала. φ_{Me} и φ_{H_2}—равновесные значения потенциала для металла и водорода в данном растворе; φ_c—стационарный потенциал растворяющегося металла, i_c—ток саморастворения

того допущения о независимости течения отдельных электрохимических реакций. Указанные представления сохраняют свою силу и в случае металлов с неоднородной поверхностью (подробнее этот вопрос будет разобран в § 7).

Представления о протекании сопряженных электрохимических реакций на поверхности однородного металла были впервые использованы при истолковании кинетики разложения амальгам щелочных металлов А. Н. Фрумкиным в 1932 г.[7].

Свое дальнейшее развитие теория сопряженных электрохимических реакций получила в работе Вагнера и Трауда[8].

Эти же представления были использованы в работах по кинетике растворения металлов ряда советских исследователей: Я. В. Дурдина[9], А. И. Шултина[10], Я. М. Колотыркина[11,12] и др.

§ 3. РАЗЛОЖЕНИЕ АМАЛЬГАМ

Важная область электрохимических производств—получение химически чистых щелочей при помощи электролиза—основана на образовании и последующем разложении амальгам щелочных металлов. По этой

причине выяснение механизма реакции разложения амальгам представляет не только теоретический, но и практический интерес.

В ряде работ было установлено, что скорость разложения амальгамы натрия водными буферными растворами в отсутствие кислорода воздуха пропорциональна квадратному корню из концентрации натрия в амальгаме[13]. Такая зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ встречается довольно редко. Исходя из обычных закономерностей химической кинетики, можно было бы предположить, что амальгама должна разлагаться со скоростью, пропорциональной ее концентрации, т. е. по мономолекулярному закону. На основе представлений об электрохимическом механизме растворения можно, однако, легко истолковать эту необычную зависимость и, как будет видно из дальнейшего, теоретически вычислить константу скорости реакции.

На поверхности амальгамы возможны следующие электрохимические реакции:

$$H^+ + e \rightarrow H \quad \text{скорость } \vec{i}_1$$
$$H \rightarrow H^+ + e \quad \text{» } \quad \overleftarrow{i}_1$$
$$Na^+ + e \rightarrow Na \quad \text{» } \quad \vec{i}_2$$
$$Na \rightarrow Na^+ + e \quad \text{» } \quad \overleftarrow{i}_2$$

В данном случае рассмотрение механизма упрощается благодаря тому, что обратной реакцией ионизации водорода можно пренебречь, так как амальгама натрия имеет весьма отрицательный потенциал и $\overleftarrow{i}_1$ очень мало. Таким образом, по водороду можно учитывать лишь одну прямую реакцию.

Для натрия возможны две реакции: переход в состояние ионов и обратная реакция—образование атомов натрия из ионов. Переход в состояние ионов должен происходить несколько быстрее, так как суммарная реакция идет в сторону разложения амальгамы. Эффективная скорость растворения натрия i_2 является разностью скоростей ионизации и разряда натрия $i_2 = \overleftarrow{i}_2 - \vec{i}_2$.

В отсутствие посылаемого извне тока амальгамный электрод принимает стационарное состояние, которое определяется равенством скоростей выделения водорода и растворения натрия

$$\vec{i}_1 = \overleftarrow{i}_2 - \vec{i}_2. \qquad (277)$$

Подставляя в уравнение (277) выражения для зависимости скорости каждой отдельной электрохимической реакции от потенциала электрода и от состава раствора и решая это уравнение относительно потенциала, можно найти значение стационарного потенциала амальгамного электрода и при его помощи величину скорости разложения амальгамы натрия.

Однако в рассматриваемом случае величина скорости саморастворения металла может быть найдена еще более простым путем. Как показывает опыт, при пропускании электрического тока умеренной силы от внешнего источника через амальгамный электрод, находящийся в растворе, содержащем ионы Na^+, потенциал этого электрода почти не меняется. Это означает, что токи разряда и ионизации натрия в отдельности очень велики и относительное их изменение при прохождении внешнего тока так мало, что не сказывается на состоянии электрода. То же самое имеет место, когда амальгамный электрод не поляризуется внешним источником,

но на нем выделяется водород. Так как перенапряжение водорода на амальгаме (как и на чистой ртути) велико, скорость выделения водорода сравнительно мала даже при очень отрицательных значениях потенциала амальгамного электрода. Поэтому в уравнении (277) левая часть является величиной небольшой по сравнению с членами правой части, которые, каждый в отдельности, очень велики. Таким образом, одновременное протекание реакции выделения водорода сравнительно мало меняет скорости реакций обмена натрия, и равновесие между натрием амальгамы и ионом натрия почти не нарушается. По этой причине с достаточным приближением можно считать, что потенциал растворяющегося амальгамного электрода совпадает с равновесным потенциалом амальгамного электрода в растворе ионов натрия той же концентрации.

Принятое допущение о приравнивании стационарного потенциала равновесному законно во всех случаях, когда ток обмена между металлом и его ионами велик, а скорость разряда ионов водорода мала, как это, в частности, имеет место в случае разложения амальгамы натрия*.

Найдем выражение для скорости растворения амальгамы натрия в кислых буферных растворах, содержащих значительное количество ионов натрия (например, в растворах фосфатов натрия). В этих растворах можно в первом приближении не учитывать изменение концентрации ионов Na^+ и H^+, происходящее вследствие ионизации натрия и выделения водорода, и считать эти концентрации постоянными.

Если считать амальгаму разбавленной по отношению к натрию, то для равновесного потенциала можно написать:

$$\varphi_{Na} = \varphi^0_{Na} + \frac{RT}{F} \ln [Na^+] - \frac{RT}{F} \ln [Na] = \varphi'_{Na} - \frac{RT}{F} \ln [Na], \qquad (278)$$

где [Na]—концентрация металлического натрия в амальгаме**. φ^0_{Na} (нормальный потенциал амальгамы натрия) согласно наиболее надежным данным равен—1,844 *в*.

По отношению к водороду система, очевидно, далека от равновесия, так как на амальгаме разряжаются ионы водорода со скоростью $\vec{i}_1$, а ионизации водорода не происходит.

Для того чтобы найти величину $\vec{i}_1$, необходимо подставить в кинетическое уравнение реакции выделения водорода

$$\vec{i}_1 = k_1 [H^+] e^{-\frac{\alpha\varphi F}{RT}} = k_1^* e^{-\frac{\alpha\varphi F}{RT}} \qquad (279)$$

значение равновесного потенциала амальгамного электрода по уравнению (278).

---

* По тем же причинам (существование большого тока обмена для реакции разряда и ионизации щелочных металлов) потенциал мало меняется и при катодной поляризации амальгамы. Это обстоятельство имеет большое значение при определении оптимальных условий работы ртутной ванны для хлорного электролиза. Так как потенциал ртутного электрода мало меняется с плотностью внешнего тока, то с ростом последнего растет в основном скорость выделения натрия, в то время как скорость выделения водорода почти не меняется. С другой стороны, скорость выделения хлора на аноде ванны пропорциональна плотности тока. Поэтому во избежание появления в ванне взрывчатой смеси хлора и водорода электролитическое образование амальгамы должно вестись при достаточно высоких плотностях тока.

** Амальгамы щелочных металлов обнаруживают уже при малых концентрациях щелочного металла большие отклонения от законов идеальных растворов. Поэтому при не слишком низких концентрациях натрия в ртути значение концентрации [Na] в уравнении (278) должно быть заменено на значение активности, что приводит к более сложным кинетическим соотношениям.

Учитывая, что скорость выделения водорода пропорциональна скорости уменьшения концентрации натрия в амальгаме $i_1 = i_2 = -k_0 \frac{d[\mathrm{Na}]}{dt}$, получаем после подстановки в уравнение (279)

$$-\frac{d[\mathrm{Na}]}{dt} = \frac{k_1^*}{k_0} e^{-\frac{\alpha F}{RT}\left(\varphi'_{\mathrm{Na}} - \frac{RT}{F}\ln[\mathrm{Na}]\right)} = k'[\mathrm{Na}]^{\alpha}, \qquad (280)$$

где

$$k' = \frac{k_1^*}{k_0} e^{-\frac{\alpha F \varphi'_{\mathrm{Na}}}{RT}}. \qquad (281)$$

Как было показано в главе III, в случае выделения водорода на ртути константа α близка к $^1/_2$. Можно предположить, что эта закономерность сохраняется и для разбавленных амальгам. При $\alpha = {}^1/_2$ уравнение (280) принимает вид:

$$-\frac{d[\mathrm{Na}]}{dt} = k'[\mathrm{Na}]^{1/2}. \qquad (282)$$

Таким образом, исходя из представления об электрохимическом механизме процесса растворения амальгам и из уравнения для перенапряжения водорода, мы получаем выражение, согласно которому скорость разложения амальгамы, действительно, должна быть пропорциональна квадратному корню из концентрации амальгамы, как это и было найдено на опыте.

Если проинтегрировать дифференциальное уравнение (282), с учетом начального условия, согласно которому при $t = 0$ величина [Na] равна исходной концентрации $[\mathrm{Na}]_0$, получим:

$$t = \frac{2}{k'}\left(\sqrt{[\mathrm{Na}]_0} - \sqrt{[\mathrm{Na}]}\right) \qquad (283)$$

или

$$\sqrt{[\mathrm{Na}]} = \sqrt{[\mathrm{Na}]_0} - \frac{k'}{2} t. \qquad (284)$$

Как видно из уравнения (284), корень квадратный из концентрации амальгамы убывает со временем по линейной зависимости. Вследствие этого рассматриваемая реакция полностью завершается в конечный отрезок времени, равный $\tau = \frac{2}{k'}\sqrt{[\mathrm{Na}]_0}$. Такой результат необычен; для химических реакций первого, второго и более высоких порядков понятие конца реакции, как известно, является неопределенным; скорость этих реакций асимптотически приближается к нулю, иначе говоря, эти реакции постепенно затухают, а не обрываются внезапно.

Правильность выведенного закона кинетики разложения амальгам была экспериментально подтверждена в работах С. И. Скляренко[14] и З. А. Иофа[15]. В других случаях разложения амальгам могут наблюдаться и несколько иные соотношения; так, легко показать, что для амальгам двухвалентных металлов, например, бария или цинка, те же соображения приведут к зависимости, по которой скорость разложения пропорциональна корню четвертой степени из концентрации амальгамы[8].

Приведенные выше соотношения справедливы в том случае, когда во время реакции меняется лишь концентрация амальгамы, а концентрации других компонентов системы (ионов водорода, ионов металла в растворе и др.) остаются постоянными.

В случае разложения амальгам растворами, в которых концентрации компонентов не остаются постоянными, уравнения реакции принимают

несколько более сложный вид; эти уравнения могут быть выведены аналогичным путем, но при этом необходимо, конечно, учитывать изменения концентрации ионов в уравнении для кинетики разряда ионов водорода. Если, кроме того, при этом заметным образом изменяется общая концентрация электролита в растворе, то необходимо также учесть влияние ψ_1— потенциала и ввести в кинетические уравнения соответствующие видоизменения[16].

На практике чаще приходится иметь дело с разложением амальгам щелочными растворами, в которых выделение водорода происходит за счет разряда молекулы воды. Исходя из рассмотренных здесь принципов, можно вывести дифференциальные уравнения реакции разложения амальгам и для этого случая. Для такого вывода необходимо использовать уравнение для перенапряжения водорода на ртутном катоде в щелочных растворах (см. уравнение 227) и уравнение для равновесного потенциала амальгамного электрода. Абсолютная величина константы скорости разложения амальгам в щелочных растворах, как вытекает из изложенного, может быть вычислена из нормального потенциала амальгамного электрода и перенапряжения водорода на ртутном катоде в щелочных растворах. Полученные таким образом уравнения для скорости разложения амальгам щелочных металлов хорошо согласуются с опытом. Обратно, по скорости разложения амальгам может быть найдена величина перенапряжения водорода в щелочных растворах, как это уже указывалось в главе III.

§ 4. РАСТВОРЕНИЕ ТВЕРДЫХ МЕТАЛЛОВ С ВЫДЕЛЕНИЕМ ВОДОРОДА

Рассмотренная выше реакция разложения амальгам характеризуется тем, что в ходе процесса происходит постепенное изменение концентрации растворенного в амальгаме металла. Перейдем теперь к процессу растворения чистых металлов, при котором не происходит изменения состава металлической фазы.

Рассмотрим два отличающихся друг от друга крайних случая растворения твердых металлов в кислых растворах (в отсутствии кислорода воздуха).

Сначала разберем случай, когда скорости разряда ионов и ионизации металла велики, а скорости разряда ионов и ионизации водорода малы. Этот случай аналогичен тому, который наблюдается при разложении амальгам щелочных металлов.

В качестве типичного примера может служить процесс растворения свинца в серной кислоте, протекающий, например, в свинцовом аккумуляторе. В заряженном аккумуляторе отрицательные пластины представляют собой металлический губчатый свинец, погруженный обычно в 8 н. серную кислоту. При стоянии аккумулятора происходит растворение свинца с выделением водорода, что приводит к самопроизвольному его разряду.

В данном случае возможно протекание тех же четырех электрохимических реакций, которые были указаны выше. Здесь также можно пренебречь скоростью ионизации водорода, потому что потенциал свинца в 8 н. серной кислоте значительно более отрицателен (примерно на 0,37 *в*), чем обратимый потенциал водородного электрода в этом растворе. Остаются три процесса, скорости которых связаны соотношением $\vec{i}_1 = \overleftarrow{i}_2 - \vec{i}_2$.

Следует затем учесть, что по сравнению со скоростью выделения водорода скорости разряда и ионизации свинца велики. В этих условиях, как и в случае разложения амальгам, решение задачи может быть найдено

достаточно просто, так как потенциал электрода практически очень близок к потенциалу равновесного свинцового электрода, который определяется термодинамическим уравнением

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln [Pb^{++}], \qquad (285)$$

где $\varphi^0 = -0{,}13$ *в* по нормальному водородному электроду.

При растворении свинца в растворе серной кислоты образуется малорастворимая сернокислая соль свинца. По прошествии короткого промежутка времени раствор делается насыщенным и происходит выпадение соли в твердом виде.

На рис. 126 изображены зависимости потенциала от логарифма плотности тока при катодной (кривая *2*), а также при анодной (кривая *1*) поляри-

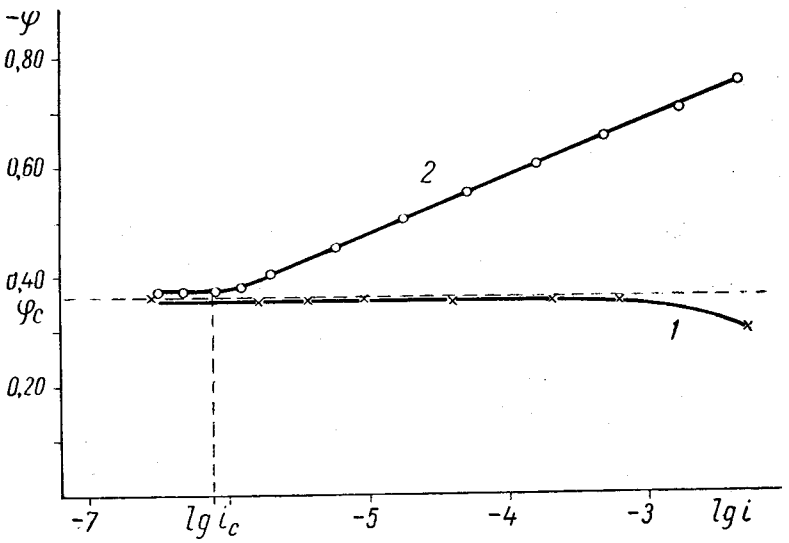


Рис. 126. Поляризационные кривые процессов: *1*—растворения свинца, *2*—выделения водорода; i_c—ток саморастворения свинца. Потенциал измерен относительно водородного электрода в том же растворе

зации свинцового электрода[17]. Пунктиром отмечено значение равновесного потенциала свинца в растворе серной кислоты, насыщенном сернокислой солью свинца. Как видно, потенциал анодно поляризованного свинцового электрода в данном растворе мало меняется в широком интервале плотностей тока и очень близок к равновесному значению потенциала Pb в растворе H_2SO_4, насыщенном $PbSO_4$.

Некоторый небольшой сдвиг в положительную сторону, составляющий несколько милливольт, объясняется тем, что при растворении металлического свинца процесс кристаллизации сернокислой соли протекает не с бесконечно большой скоростью, а требует некоторого времени. Вследствие этого образуется пересыщенный раствор сернокислого свинца, и концентрация ионов свинца у поверхности электрода несколько больше, чем концентрация в насыщенном растворе. При больших плотностях анодного тока начинает заметно сказываться перенапряжение процесса ионизации свинца, и потенциал электрода сдвигается в положительную сторону[38]. Для решения вопроса о скорости растворения свинца надо знать закономерности катодного выделения водорода на свинце в интересующих нас

растворах. Зависимость перенапряжения водорода от логарифма плотности тока для свинцового электрода при не очень больших плотностях тока близка к линейной.

Скорость выделения водорода не зависит от одновременного протекания процесса растворения свинца, т. е. эти две реакции не влияют одна на другую (если только не происходит изменения состояния поверхности электрода). Точка пересечения поляризационных кривых для реакции разряда ионов водорода и реакции анодного растворения свинца дает по оси ординат стационарный потенциал φ_c, а по оси абсцисс—скорость саморастворения свинца i_c (см. рис. 126).

Наблюдаемые на опыте значения скорости саморастворения свинцового электрода хорошо совпадают со значениями, найденными указанным выше путем из поляризационных кривых[11].

Иные соотношения имеют место при растворении в кислотах металлов, для которых процессы, связанные с ионизацией и разрядом металла, происходят медленно, как, например, в случае металлов группы железа.

Нормальный потенциал железа по отношению к двухвалентным его ионам равен—0,44 *в*. Если же поместить этот металл в 1 н. раствор соляной кислоты, то стационарный потенциал его равен—0,26 *в*. Сразу видно, что такой потенциал нельзя рассматривать как равновесный по отношению к ионам железа (такому значению равновесного потенциала соответствовало бы значение активности ионов Fe^{++}, равное примерно 10^6, которое лишено физического смысла).

Рассмотрим весь процесс, состоящий, как и в ранее разобранных случаях, из четырех электрохимических реакций. Стационарный потенциал железного электрода при растворении в кислоте примерно на 0,26 *в* более отрицателен, чем потенциал обратимого водородного электрода в этом растворе, поэтому скорость ионизации водорода $\overleftarrow{i_1}$ на этом электроде ничтожно мала и ею можно пренебречь. Кроме того, в этом случае возможно еще одно упрощение, связанное с тем, что ток обмена железа при его равновесном потенциале сравнительно невелик. При потенциалах более положительных, чем равновесный потенциал, скорость катодного процесса разряда ионов железа $\overrightarrow{i_2}$ станет еще меньше и ею в первом приближении также можно пренебречь по сравнению со скоростями $\overrightarrow{i_1}$ и $\overleftarrow{i_2}$. Тогда в уравнении (277) останутся только два члена из четырех, $\overrightarrow{i_1} = \overleftarrow{i_2}$, соответствующие реакциям ионизации железа и разряда ионов водорода. Зависимость скорости этих реакций от потенциала можно исследовать в отдельности, если при поляризации электрода для нескольких значений потенциала измерять не только суммарный ток, но и количество растворяющегося в единицу времени железа для первой реакции и количество выделяющегося водорода для второй.

Поляризационную кривую выделения водорода на железе можно выразить уравнением такого же типа, как и для ртутного электрода (по крайней мере в некоторой области плотностей тока и концентраций):

$$\overrightarrow{i_1} = k_1[H^+]e^{-\frac{\alpha\varphi F}{RT}}. \qquad (286)$$

Если поверхность электрода не меняется, то скорость ионизации железа связана с величиной потенциала электрода также экспоненциальной зависимостью

$$\overleftarrow{i_2} = k_2 e^{\frac{\beta\varphi F}{RT}}. \qquad (287)$$

Изображая графически поляризационные кривые выделения водорода или ионизации железа, можно, как и в случае амальгамного и свинцового электродов, по точке пересечения определить величину стационарного потенциала и величину скорости саморастворения железного электрода (см. рис. 127).

Задача о нахождении скорости саморастворения железа может быть решена также прямым аналитическим путем, так как в уравнении (274), выражающем условие стационарности, сохраняются только два экспо-

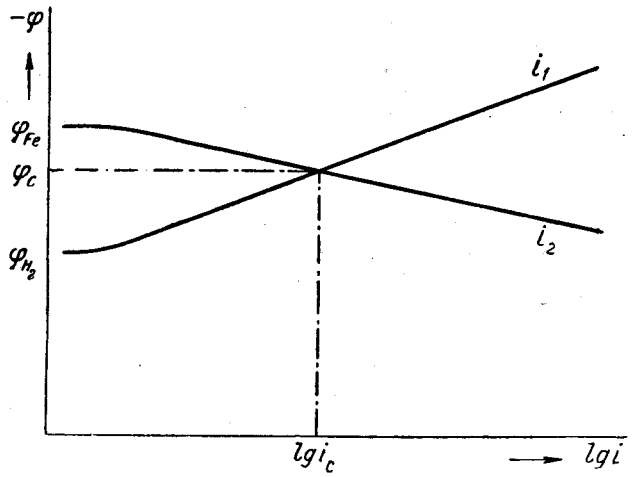


Рис. 127. Поляризационные кривые процессов выделения водорода (i_1) и растворения железа (i_2) в кислых растворах

ненциальных члена. Подставляя в него выражения для $\vec{i}_1$ и $\overleftarrow{i}_2$ из (286) и (287), находим

$$k_1 [H^+] e^{-\frac{\alpha_1 \varphi F}{RT}} = k_2 e^{\frac{\beta_2 \varphi F}{RT}} \tag{288}$$

и, решая относительно φ, получаем выражение для величины стационарного потенциала

$$\varphi_c = A + \frac{RT}{(\alpha_1 + \beta_2) F} \ln [H^+], \tag{289}$$

где

$$A = \frac{RT}{(\alpha_1 + \beta_2) F} \ln \frac{k_1}{k_2}.$$

Подставляя значение для φ_c в уравнение для $\vec{i}_1$ или для $\overleftarrow{i}_2$, получаем, после несложных преобразований, соотношение для величины скорости саморастворения

$$i_c = k_1 [H^+]^{\frac{\beta_2}{\alpha_1 + \beta_2}}. \tag{290}$$

Из уравнения (289) видно, что стационарный потенциал для такого металла, у которого скорости ионизации и разряда ионов металла при равновесном потенциале невелики и сравнимы со скоростью разряда ионов водорода, должен изменяться с изменением концентрации ионов водорода в растворе так же, как и потенциал обратимого водородного электрода. Правда, коэффициент перед логарифмом концентрации ионов водорода не равен коэффициенту в уравнении для обратимого водородного эле-

ктрода, так как сумма $(\alpha_1+\beta_2)$ может отличаться от единицы*. Но так как α_1 и β_2 являются правильными дробями, близкими к $^1/_2$, это отличие не очень велико и в общих чертах ход зависимости φ_c от $[H^+]$ таков же, как и у водородного электрода[10,12]. На рис. 128 в качестве примера приведены данные, характеризующие зависимость стационарного потенциала железного электрода от pH раствора[18].

С ростом концентрации водородных ионов скорость саморастворения увеличивается. Выраженная в уравнении (290) зависимость является следствием наложения двух факторов. С одной стороны, с ростом концентрации ионов водорода скорость выделения водорода увеличивается пропорционально концентрации; с другой стороны, связанное с этим увеличение

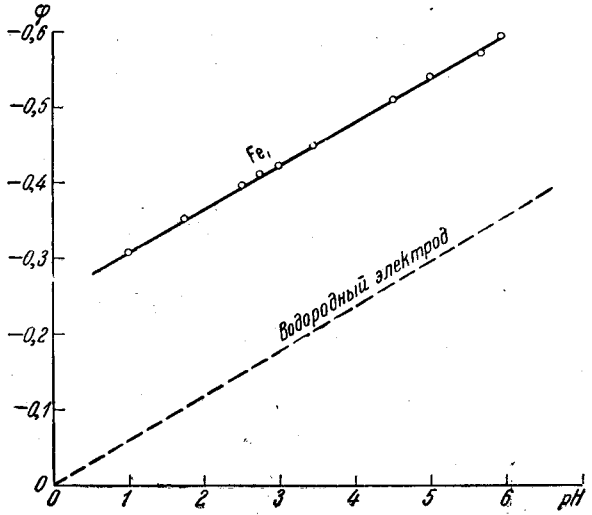


Рис. 128. Зависимость величины стационарного потенциала железного электрода от pH в содержащих Na_2SO_4 буферных растворах.

скорости реакции ионизации железа сдвигает потенциал электрода в положительную сторону и поэтому несколько замедляет выделение водорода. Вследствие этого скорость саморастворения оказывается пропорциональной концентрации ионов водорода в некоторой дробной степени. Соотношение, выражемое уравнением (290), при не слишком высоких концентрациях кислот хорошо подтверждается опытом: это видно, например, из рис. 129, на котором дана зависимость скорости растворения стали (0,18% C) от средней активности ионов серной кислоты[19].

Рассмотренные примеры растворения свинца и железа в кислотах соответствуют двум предельным случаям. В первом случае процесс выделения водорода почти не нарушает отношения между скоростями ионизации металла и разряда его ионов, так что стационарный потенциал близок к равновесному потенциалу для раствора с той же концентрацией ионов металла. Во втором случае сдвиг стационарного потенциала в положительную сторону по сравнению с равновесным, вызываемый разрядом ионов водорода, настолько велик, что скоростью разряда ионов металла при

* В ранее рассмотренном случае (глава III), когда мы сравнивали скорости разряда и ионизации водорода, сумма этих констант по термодинамическим причинам равнялась единице. Здесь же имеются два разных процесса, между величинами α_1 и β_2 нет никакой связи и сумма их может отличаться от единицы.

стационарном потенциале можно пренебречь по сравнению со скоростью ионизации.

Часто наблюдаются примеры, соответствующие промежуточным условиям, когда реакция выделения водорода вызывает заметный сдвиг стационарного потенциала, но скорости реакций ионизации и разряда ионов металла все же остаются сравнимыми между собой. К числу таких относится саморастворение железа в щелочных растворах. Вследствие малой растворимости образующегося при этой реакции гидрата закиси железа $Fe(OH)_2$ раствор можно всегда считать насыщенным этим соединением. Равновесный потенциал Fe электрода в растворе NaOH, насыщенном $Fe(OH)_2$ (рис. 130, ордината *а*) равен —0,075 *в* относительно обратимого водородного в том же растворе. Стационарный потенциал непассивированного железа в том же растворе, определяемый пересечением поляризационных кривых выделения водорода-*1* и анодного растворения железа-*2*, заметно сдвинут в положительную сторону и лежит при —0,045 *в* (точка *А*). Долгое время этот потенциал рассматривался, как равновесный для указанной системы, пока сопоставление величины тока обмена по железу и скорости выделения водорода не показало, что мы имеем здесь дело не с равновесным, а лишь со стационарным значением[20].

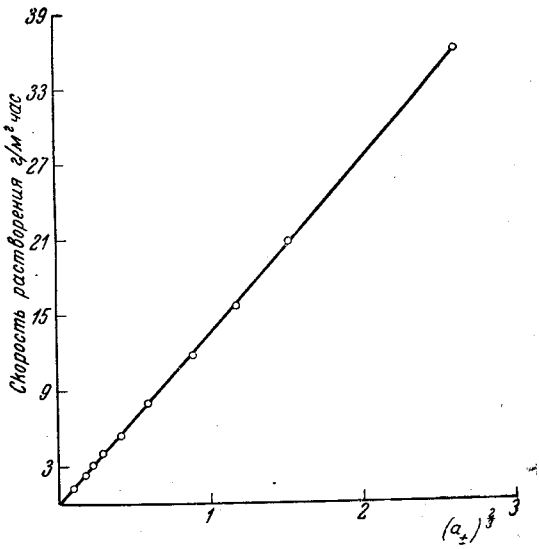


Рис. 129. Зависимость скорости растворения стали в серной кислоте от средней активности $a_\pm$ ионов серной кислоты

Изложенные соображения о кинетике растворения металлов теряют свою силу в случае образования на их поверхности пассивирующих слоев, которое возможно как при растворении свинца в серной кислоте, так и при растворении железа в щелочи (см. главу VII).

Мы рассмотрели выше зависимость кинетики растворения от величины тока обмена по металлу. Существенное значение имеет также величина водородного перенапряжения. Очевидно, что при заданной поляризационной характеристике анодного процесса скорость саморастворения будет тем выше, чем меньше перенапряжение выделения водорода. Реакция саморастворения в кислом растворе не может, однако, безгранично ускоряться, так как скорость выделения водорода ограничивается скоростью диффузии ионов водорода к поверхности электрода.

В тех случаях, когда на поверхности металла невозможно выделение водорода из щелочных растворов, а скорость разряда ионов водорода из кислых растворов достаточно велика, скорость саморастворения определяется диффузией ионов водорода к поверхности металла. Эти условия оказываются особенно часто реализованными при растворении технических достаточно электроотрицательных металлов, например, цинка, содержащих загрязнения, снижающие величину водородного перенапряжения. В таких случаях скорость растворения зависит от всех тех факторов, которые определяют величину предельного тока диффузии, как, например,

скорости размешивания и вязкости растворителя (см. главу I)*. Этот вывод находит свое полное подтверждение на опыте. Существование приблизительно обратной пропорциональности между скоростью растворения

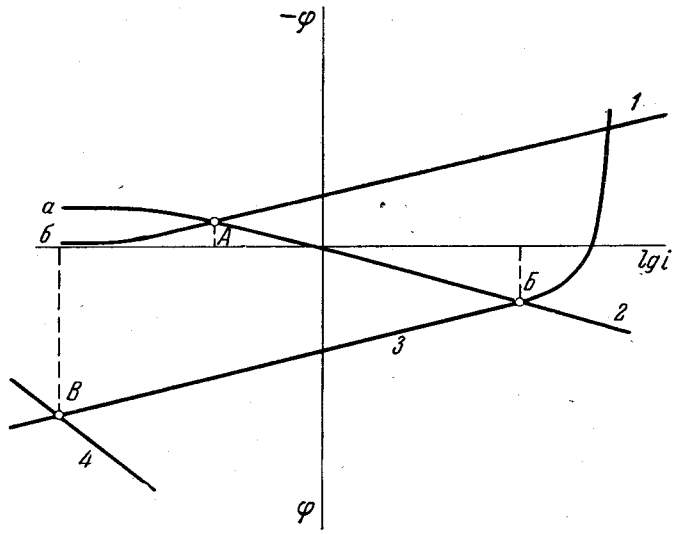


Рис. 130. Действие кислорода на скорость саморастворения железа в щелочном растворе: *1*—катодная кривая выделения водорода, *2*—анодная кривая растворения активного железного электрода, *3*—катодная кривая восстановления кислорода, *4*—анодная кривая пассивного железного электрода. Абсциссы точек *А*, *Б* и *В* выражают соответственно скорости коррозии активного железного электрода с выделением водорода, активного электрода с восстановлением кислорода и пассивного электрода. Ордината точки *а*—равновесный потенциал железа в том же растворе. Потенциалы отнесены к обратимому водородному в том же растворе

металлов и вязкостью раствора, которое нужно ожидать в этом случае, было обнаружено уже Каяндером в 1881 г.[1].

§ 5. РАСТВОРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА И ДРУГИХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

В предыдущих параграфах мы рассматривали процесс саморастворения металлов в растворах электролитов, сопровождающийся разрядом ионов водорода и выделением газообразного водорода. Как уже упоминалось, реакция саморастворения металлов может протекать и по другим

* Скорость растворения металла в кислоте в определенных условиях может зависеть от интенсивности размешивания и при плотностях тока, значительно меньших предельного тока диффузии по ионам водорода. Представим себе, например, свинцовый электрод, омываемый струей раствора хлористого водорода, не содержащего ионов свинца. Концентрация ионов свинца у поверхности электрода в этом случае при данной скорости растворения зависит, очевидно, от скорости струи, уводящей образующиеся ионы от электрода. Так как, с другой стороны, концентрация ионов свинца определяет потенциал электрода, а следовательно, и скорость выделения водорода, равную скорости растворения металла, то последняя в свою очередь должна зависеть от интенсивности размешивания. Расчет показывает, однако, что в этом случае указанная зависимость несравненно слабее выражена, чем в случае, рассмотренном в тексте[12].

путям: если в растворе имеются вещества, способные к электролитическому восстановлению на поверхности металла (например, растворенный кислород воздуха, азотная кислота, иод или другие окислители), то реакция ионизации металла может компенсироваться реакцией восстановления этих веществ, а не реакцией разряда ионов водорода.

Большое практическое значение имеют процессы растворения металлов, сопровождающиеся восстановлением растворенного кислорода (так называемое растворение металлов с «кислородной деполяризацией»)*. Последние были подробно изучены Н. Д. Томашовым[21]. Восстановление кислорода происходит на большинстве металлов при потенциалах значительно более положительных, чем реакция выделения водорода. Вследствие этого при насыщении растворов кислородом воздуха растворение металлов ускоряется, если поверхность сохраняется в активном состоянии.

На рис. 130 приведены кривые зависимости скорости ионизации железа (кривая *1*), а также выделения водорода (кривая *2*) и восстановления кислорода (кривая *3*) от потенциала активного железного электрода (для щелочных растворов). Точка А соответствует стационарному состоянию, устанавливающемуся в отсутствие кислорода воздуха (например, в растворах, насыщенных водородом или азотом), в то время как точка Б изображает стационарное состояние электрода в растворе, соприкасающемся с воздухом. В присутствии воздуха, как видно из рисунка, скорость саморастворения увеличивается.

Вследствие незначительной растворимости кислорода в растворах электролитов (в не очень концентрированных растворах, насыщенных воздухом, концентрация растворенного кислорода составляет примерно $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ *моля* на *литр*) скорость реакции катодного восстановления кислорода ограничивается диффузией кислорода к поверхности электрода и не может превышать значения, соответствующего предельному диффузионному току кислорода, как это видно из поляризационной кривой восстановления кислорода (кривая 3, рис. 130). Участок последней с крутым подъемом соответствует предельному току диффузии по кислороду.

При коррозии металлов в присутствии кислорода необходимо различать три случая.

Если положение кривой, выражающей зависимость потенциала металла от скорости анодного процесса, соответствует случаю *1'* на рис. 131, то точка пересечения ее с кривой, выражающей скорость катодного процесса, лежит в области предельного тока по кислороду (точка В). При потенциале саморастворения мы в этом случае, как говорят, находимся в диффузионной области по кислороду. Абсцисса точки пересечения, определяющая величину тока саморастворения, в этом случае практически не изменяется при изменении положения кривой *1'*; иначе говоря, скорость коррозии, определяемая диффузией кислорода к его поверхности, не зависит от природы металла, а зависит от условий размешивания, вязкости раствора и т. д., как это уже было разъяснено при рассмотрении растворения металлов в кислотах. Иначе обстоит дело в случае *1*, соответствующем меньшей скорости анодного процесса при том же потенциале. При потенциале саморастворения мы находимся в кинетической

* Происхождение этого термина, широко применяемого в коррозионной литературе, связано с распространенным раньше неправильным представлением о роли кислорода при растворении металла, согласно которому кислород окисляет выделяющийся водород и снижает поляризацию электрода, возникающую благодаря появлению водорода на поверхности металла. В действительности электровосстановление кислорода является самостоятельной реакцией, протекающей независимо от выделения водорода.

области по кислороду. Плотность тока саморастворения в этом случае значительно меньше плотности тока диффузии и существенно зависит от природы металла.

Если кривая анодного процесса расположена при еще более отрицательных потенциалах, чем кривая *1'* (кривая *1''*), то при стационарном потенциале саморастворения в присутствии кислорода делается возможным и выделение водорода с заметной скоростью. Поэтому при растворении в атмосфере кислорода таких металлов, которые обладают сильно отрицательным потенциалом (например, амальгамы натрия), наряду с восстановлением кислорода может происходить интенсивное выделение водорода. Сдвиг стационарного потенциала и увеличение скорости растворения при переходе от водородной к кислородной атмосфере в этом случае относительно невелик.

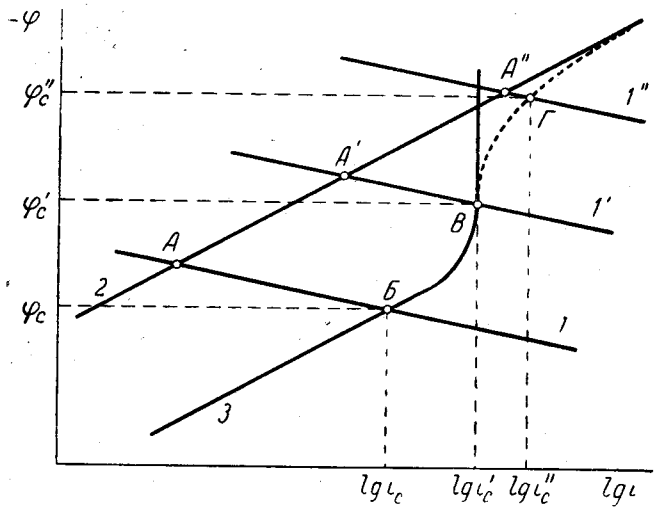


Рис. 131. Поляризационные кривые анодного растворения металла (*1*, *1'*, *1''*,), выделения водорода (*2*) и восстановления кислорода (*3*) в кислых растворах. Суммарная скорость процессов выделения водорода и восстановления кислорода выражена пунктирной кривой. Ординаты точек *A*, *A'* и *A''* выражают потенциалы саморастворения в отсутствие кислорода, ординаты точек *Б*, *B* и *Г*—в присутствии кислорода.

В главе IV было указано, что на ряде металлов катодное восстановление кислорода приводит к образованию перекиси водорода, в то время как на других металлах кислород восстанавливается прямо в воду[22]. Образование перекиси водорода при коррозии многих металлов на воздухе в присутствии воды может быть легко доказано опытным путем, особенно, если использовать способность паров перекиси водорода вызывать потемнение фотографической пластинки. Приведенные здесь выводы о кинетике растворения металлов в присутствии кислорода воздуха могут быть особенно легко проверены на примере растворения ртути и амальгам, так как в этом случае отсутствуют все осложнения, связанные с образованием пассивирующих пленок и неоднородностью поверхности[23].

При окислении ртути кислородом воздуха в растворе серной кислоты образуются ионы ртути; так как ток обмена по ртути велик по сравнению

со скоростью восстановления кислорода на ртутном катоде, то ртутный электрод принимает равновесный потенциал, соответствующий концентрации ионов ртути, устанавливающейся в растворе при данных условиях размешивания, а скорость растворения ртути определяется скоростью электровосстановления кислорода при этом потенциале. Так как при потенциалах ртути в растворах, содержащих ионы ртути, восстановление кислорода может идти только до перекиси водорода, то в растворе накопляется перекись водорода в количестве, эквивалентном количеству ионов ртути, перешедших в раствор. Если потенциал ртутного электрода сильно сдвинуть в отрицательную сторону, вводя в раствор вместо H_2SO_4 электролит, анионы которого связывают ионы ртути благодаря комплексообразованию, например, KCN, то скорость восстановления кислорода при стационарном потенциале возрастает*, и мы приближаемся к условиям, соответствующим кривой *1'* на рис. 131; скорость растворения определяется в этом случае в основном диффузией кислорода к поверхности электрода.

Аналогичные соотношения наблюдаются и при растворении амальгам таких металлов, как кадмий или таллий в присутствии кислорода. При этом переходят в раствор ионы электроотрицательного металла со скоростью, равной скорости восстановления кислорода. Если концентрация амальгамы мала, то скорость восстановления кислорода, как и в случае чистой ртути, определяется потенциалом электрода (кинетическая область по кислороду); при больших концентрациях металла амальгамы достигается, однако предельный ток по кислороду, величина которого уже не зависит ни от потенциала, ни от природы металла (диффузионная область).

Присутствие других окислителей в растворе, кроме кислорода воздуха, как правило, также приводит к возрастанию скорости саморастворения металлов. Однако в отдельных случаях наблюдаются исключения, связанные с изменением состояния поверхности. Так, например, прибавление к раствору ионов $Cr_2O_7^{--}$ (или CrO_4^{--}), обладающих сильным окисляющим действием и, следовательно, легко восстанавливающихся, в ряде случаев увеличивает саморастворение металлов. В других условиях те же самые ионы оказывают тормозящее действие на процесс саморастворения, так как под их воздействием на поверхности металла образуется тонкий пассивирующий слой, который изменяет кинетику электродных реакций и частично защищает электрод. По этой причине в растворы электролитов часто прибавляют хроматы с целью снижения коррозии металлов[24].

Если условия для образования пассивирующей пленки благоприятны, то и в присутствии кислорода может наступить не повышение, а понижение скорости саморастворения металла. Соотношения эти хорошо иллюстрируются поведением железного электрода в растворе щелочи (рис. 130). Как уже указывалось, гладкий железный электрод, поверхность которого свободна от окисной пленки, приобретает в растворе, свободном от кислорода, потенциал, который на 0,045 *в* отрицательнее обратимого водородного в том же растворе (точка *A*) и значение которого определяется равенством скоростей процессов анодного растворения железа с образованием $Fe(OH)_2$ (кривая *2*) и выделения водорода (кривая *1*).

---

* Как было показано в главе IV, восстановление кислорода на ртутном электроде при постоянном потенциале замедляется при введении в раствор поверхностно-активных анионов, к числу которых принадлежит и ион CN^-. Однако сдвиг анодной кривой растворения ртути, а вследствие этого и стационарного потенциала саморастворения в сторону отрицательных потенциалов, настолько значителен, что скорость восстановления кислорода при стационарном потенциале, а следовательно, и скорость саморастворения ртути, не уменьшаются, а сильно возрастают.

Если раствор щелочи насыщать кислородом, то катодный процесс выделения водорода заменяется на процесс восстановления кислорода, характеризуемый поляризационной кривой *3*; этот процесс, если сравнивать их при одинаковых потенциалах, протекает быстрее, чем выделение водорода. Это приводит к увеличению притока положительных зарядов к электроду, что вызывает сдвиг стационарного потенциала электрода в положительную сторону (точка *Б*), и, следовательно, увеличение скорости анодного процесса, пока свойства поверхности остаются неизменными.

Однако через некоторое время при этом более положительном потенциале на поверхности железа возникает пассивирующий слой, который, как это видно из положения поляризационной кривой *4*, сильно замедляет скорость анодного процесса при данном потенциале. Равная ей при стационарных условиях скорость катодного процесса восстановления кислорода поэтому также должна сильно упасть, что возможно только при дальнейшем еще более сильном сдвиге стационарного потенциала в положительную сторону; последний доходит до значений, лежащих на 0,7—0,8 *в* положительнее обратимого водородного в том же растворе (точка *В*). Сдвиг этот, вызываемый изменением природы анодного процесса и соответствующим уменьшением скорости катодного процесса, в отличие от первоначального сдвига, при котором менялась природа катодного процесса и соответственно увеличивалась скорость анодного, сопровождается не увеличением, а уменьшением скорости коррозии. При этом изменяется также химическая природа продуктов коррозии вследствие появления в них трехвалентного железа.

Во всех случаях, когда на поверхности металлического электрода одновременно протекают несколько электрохимических реакций, условие стационарности, как сказано раньше, определяется равенством между суммарной скоростью всех анодных и всех катодных реакций. Если вид кинетических уравнений отдельных реакций известен, то значение стационарного потенциала и скорость саморастворения могут быть определены точно так же, как и в случае рассмотренных выше реакций растворения, сопровождающихся выделением водорода.

Необходимо отметить, что часто на электродах, которые мы рассматриваем как равновесные, в действительности также происходит одновременное протекание многих электрохимических реакций. Так, на платиновом электроде, находящемся в атмосфере водорода, на котором основными реакциями являются разряд и ионизация водорода, возможны многочисленные другие реакции, связанные с окислением или восстановлением примесей, которые всегда присутствуют в растворе, как, например, реакция восстановления следов кислорода, сохранившихся в растворе. Скорости этих реакций зависят от условий опыта и от степени очистки раствора и, по крайней мере теоретически, их необходимо учитывать в общем балансе электрических зарядов. Практически, однако, скорости их обычно настолько малы по сравнению со скоростями основной реакции, что ими вполне можно пренебречь; по этой причине такие электроды с достаточным основанием можно считать равновесными. В некоторых случаях, однако, соотношения между скоростями основной и побочных реакций меняются. Например, при наличии небольших следов мышьяковистых соединений скорости реакции ионизации и разряда водорода на платине резко снижаются; в этом случае скорости побочных реакций делаются сравнимыми со скоростью основной, равновесие на поверхности электрода нарушается и потенциал его смещается в положительную сторону (отравление платинового электрода).

§ 6. САМОРАСТВОРЕНИЕ И АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

До сих пор мы рассматривали поведение в растворах электролитов изолированных металлических электродов, не включенных во внешнюю электрическую цепь.

Прохождение электрического тока через электрод и связанная с ним поляризация электродов влияет на скорость всех электрохимических реакций, протекающих на поверхности металла, в том числе и на скорость растворения металла. При поляризации нарушается указанное выше равенство скоростей растворения металла и выделения водорода (уравнение 273).

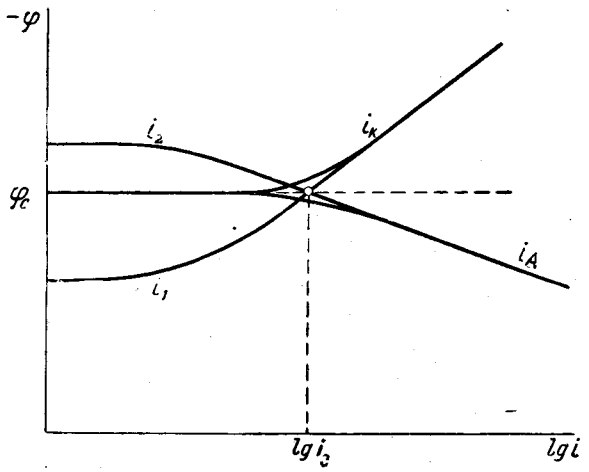


Рис. 132. Катодная и анодная поляризация металлического электрода, растворяющегося с выделением водорода, внешним источником тока: i_1—кривая выделения водорода, i_2—кривая анодного растворения металла, $i_К$ —кривая катодной поляризации, $i_А$—кривая анодной поляризации металлического электрода в растворе кислоты

Плотность внешнего катодного тока, естественно, равна разности плотностей токов разряда водорода и ионизации металла

$$i_К = i_1 - i_2 = \vec{i}_1 - \overleftarrow{i}_1 - (\overleftarrow{i}_2 - \vec{i}_2), \qquad (291)$$

в то время как внешний анодный ток равен избытку тока ионизации металла над током разряда ионов водорода

$$i_А = i_2 - i_1 = \overleftarrow{i}_2 - \vec{i}_2 - (\vec{i}_1 - \overleftarrow{i}_1). \qquad (292)$$

Если поляризовать, например, железный электрод в кислом растворе небольшими токами (т. е. токами, малыми по сравнению с током саморастворения при отсутствии внешней поляризации), стационарное состояние почти не нарушается, и сдвиг потенциала электрода невелик. Это видно из того, что в полулогарифмической системе координат (рис. 132) кривые растворения железа и выделения водорода при малых плотностях тока приближаются к горизонтальной прямой, ордината которой соответствует стационарному потенциалу саморастворяющегося металла. Нетрудно показать, что сдвиг потенциала при действии внешнего поляризующего тока

тем меньше, чем больше ток саморастворения. Стационарный потенциал растворения железа φ_c в кислоте определяется (пренебрегая скоростями двух других электрохимических реакций) равенством скоростей процессов разряда ионов водорода и ионизации железа

$$k_1[H^+]\, e^{-\frac{\alpha_1 \varphi_c F}{RT}} = k_2 e^{\frac{\beta_2 \varphi_c F}{RT}} = i_c, \qquad (293)$$

где i_c—плотность тока саморастворения. При малых отклонениях потенциала от стационарного значения $\Delta\varphi$ сила катодного поляризующего тока равна

$$i_K = k_1[H^+]\, e^{-\frac{\alpha_1 F(\varphi_c+\Delta\varphi)}{RT}} - k_2 e^{\frac{\beta_2 F(\varphi_c+\Delta\varphi)}{RT}} \simeq -i_c \frac{(\alpha_1+\beta_2)F}{RT} \cdot \Delta\varphi, \qquad (294)$$

откуда

$$\Delta\varphi \simeq -\frac{RT}{(\alpha_1+\beta_2)F} \frac{i_K}{i_c}. \qquad (295)$$

Уравнение (295) аналогично уравнению (145 а), полученному в главе III для сдвига потенциала равновесного водородного электрода при малых плотностях поляризующего тока, но вместо тока обмена в него входит ток саморастворения i_c.

Если через электрод пропускать значительный катодный ток, то скорость ионизации железа в кислом растворе сильно понижается, и точки катодной поляризационной кривой i_K практически попадают на кривую выделения водорода $i_1 \simeq \vec{i_1}$. Аналогичное соотношение имеет место и при пропускании значительного анодного тока: скорость выделения водорода сильно уменьшается, вследствие чего анодная поляризационная кривая i_A практически совпадает с кривой растворения металла $i_2 \simeq \overleftarrow{i_2}$.

Как видно из рис. 132, поляризационные кривые саморастворяющегося железного электрода связаны с кривыми анодного растворения металла и катодного выделения водорода так же, как, например, поляризационные кривые водородного электрода связаны с кривыми разряда и ионизации водорода (ср. рис. 72 и 73). Принципиальное отличие состоит, однако, в том, что в последнем случае кривые разряда и ионизации относятся к индивидуальным электрохимическим реакциям, в то время как для железа кривые растворения металла и выделения водорода выражают каждая разность скоростей двух реакций (катодной и анодной).

При решении ряда практических проблем часто возникает вопрос об изменении скорости саморастворения при поляризации металла внешним источником тока. Рис. 133 иллюстрирует наблюдающиеся при этом соотношения. Кривые *1* и *2* изображают зависимость скорости ионизации металла и выделения водорода от потенциала. Точке пересечения этих кривых (точке *А*) отвечает по оси абсцисс логарифм скорости саморастворения металла. При анодной поляризации потенциал электрода сдвигается в положительную сторону, например, до значения φ_a, и вследствие этого скорость выделения водорода сильно замедляется (точка *Б*).

Таким образом при анодном растворении металла скорость его саморастворения (т. е. растворения с выделением водорода) сильно уменьшается. Это явление в коррозионной литературе принято называть положительным разностным эффектом.

Разностный эффект, или дифференц-эффект, в отдельных случаях может быть выражен то более, то менее сильно. В случае реакции растворения амальгамы натрия мы имели пример очень слабо выраженного разностного

эффекта: как указано выше, вследствие большого значения тока обмена натрия потенциал амальгамного электрода при умеренных значениях силы анодного тока (а также и катодного) почти не изменяется, и скорость саморастворения электрода под внешним током мало отличается от скорости саморастворения неполяризованного электрода.

Положительный разностный эффект соответствует нормальным условиям на поверхности металла. Однако в ряде случаев при поляризации электродов наблюдаются явления, противоположные только что описанным и заключающиеся в увеличении скорости саморастворения металла при его анодной поляризации (отрицательный разностный эффект). Эти явления

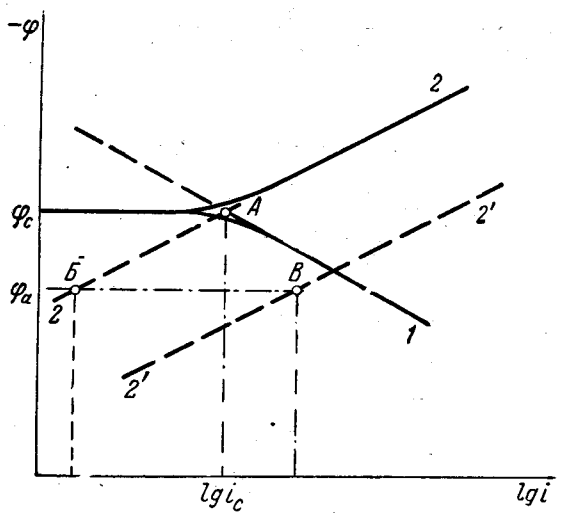


Рис. 133. Положительный и отрицательный разностные эффекты: *А*—стационарное состояние неполяризованного металла, φ_a—потенциал при анодной поляризации; *Б*—саморастворение металла с положительным разностным эффектом и *В*—саморастворение металла с отрицательным разностным эффектом

служат примером осложнений, связанных с изменением состояния поверхности при совместном протекании нескольких электрохимических процессов. Отрицательный разностный эффект может быть вызван тем, что при анодной поляризации меняется природа окисной пленки. Если образование окисной пленки на поверхности трубует времени, то при усиленном анодном растворении металла она не всегда успевает возобновляться, и поверхность оказывается менее защищенной. Под влиянием этого изменения может увеличиваться и скорость выделения водорода; если увеличение скорости выделения водорода из-за изменения состояния поверхности с избытком компенсирует уменьшение скорости этого процесса, которое вызывается сдвигом потенциала в положительную сторону, то саморастворение металла увеличивается. Так, если при анодной поляризации вследствие перехода электрода в иное состояние кривая *2* (рис. 133) перемещается в сторону более положительных потенциалов (кривая *2'*), то при значении потенциала φ_a скорость саморастворения может оказаться больше, чем в исходном состоянии (точка *В*), хотя сам потенциал и является более положительным. Такие явления наблюдаются, например, при анодной поляризации магния в щелочном растворе в присутствии ионов хлора.

Подобно тому, как при анодной поляризации в нормальных условиях уменьшается скорость разряда ионов водорода, при катодной поляризации замедляется реакция ионизации металла и, следовательно, уменьшается скорость перехода его в раствор. Это последнее явление в коррозионной литературе носит название протект-эффекта, т. е защитного эффекта[6,21]. На нем основан широко применяемый на практике протекторный метод защиты от коррозии. Так, например, чтобы защитить от коррозии поверхность железа в морской воде, ее поляризуют катодно, приводя в соприкосновение с цинковыми электродами. Катодная поляризация может быть осуществлена и с помощью внешнего источника тока. Благодаря вызванному катодной поляризацией к сдвигу потенциала в отрицательную сторону скорость коррозии железа резко падает. И в этом случае для пассивирующихся металлов могут наблюдаться отклонения, так как восстановление окисной пленки при катодной поляризации может привести к ускорению саморастворения металла. Так, при катодной поляризации алюминия в растворах LiOH и NaOH большими плотностями тока наступает его бурное саморастворение[29].

§ 7. МЕСТНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Мы рассматривали до сих пор растворение металла с однородной поверхностью, т. е. предполагали, что скорость протекающих на поверхности электрохимических реакций однакова на всех участках и что все точки поверхности обладают одним и тем же значением потенциала (т. е. что поверхность является строго эквипотенциальной). Такое допущение вполне законно для жидкого металла, например, для поверхности ртути или амальгамного электрода, которая может служить образцом однородной поверхности. При переходе к твердому металлу это допущение может служить лишь известным приближением. Даже если твердый металл химически вполне однороден, разные участки на его поверхности нельзя признать вполне однородными физически. Как это уже было разобрано в главе VI, разные точки поверхности, отличающиеся по своему положению в решетке отдельных кристаллитов, обладают различной энергией и различными свойствами, что отражается на кинетике электрохимических реакций, протекающих в этих точках. Особенно резкое отклонение от принятой нами упрощенной картины получается в том случае, когда металл содержит в себе инородные включения и когда, вследствие этого, на его поверхности имеются разделенные участки с различными физическими и химическими свойствами. В связи с этим встает вопрос о том, в каких условиях развитые выше представления применимы к реальному твердому металлу и в какой степени несбходимо в разных частных случаях учитывать влияние неоднородности поверхности.

Рассмотрим сначала крайний случай наличия на поверхности чистого растворяющегося металла (который в дальнейшем условно назовем основным) инородных включений с физическими и химическими свойствами, резко отличающимися от свойств основного металла. Предположим для определенности, что на этих включениях перенапряжение выделения водорода сильно снижено и что эти включения в растворе электролита сами не растворяются или растворяются очень медленно. Собственный стационарный пстенциал таких включений должен быть, очевидно, значительно более положителен, чем потенциал основного металла, так как в противном случае само включение, на котором выделение водорода облегчено, подвергалось бы быстрому саморастворению.

Как было указано в § 1, на поверхности металла включения и основной металл образуют большое число гальванических элементов микроскопических размеров. Внутреннее сопротивление этих микроэлементов определяется, в основном, размерами и формой включений и электропроводностью раствора; сопротивление металла между включениями и поверхностью чистого металла очень мало и им практически можно пренебречь по сравнению с сопротивлением раствора.

Как будет показано ниже, в растворах с не очень низкой электропроводностью общее сопротивление микроэлементов мало. По этой причине последние часто приводят к возникновению значительных местных электрических токов. Токи проходят в металле от более положительных участков включений к более отрицательным участкам поверхности основного металла. В растворе направление тока в этих замкнутых элементах обратное. Вследствие прохождения тока на поверхности основного металла происходит преимущественно реакция анодного растворения металла, в то время как на включениях идет реакция катодного выделения водорода.

Действие включения можно пояснить еще следующим образом. В отсутствие включения на основном металле установился бы стационарный потенциал, при котором катодный процесс разряда ионов и анодный процесс ионизации протекали бы с одинаковой скоростью. Наличие включения, на котором разряд ионов водорода облегчен, вызывает сдвиг потенциала основного металла в положительную сторону. Благодаря этому на основном металле анодный процесс растворения металла ускоряется, а катодный процесс выделения водорода замедляется. Иначе говоря, на основном металле теперь преобладает анодный процесс, а на включении — катодный, т. е. произошло пространственное разделение электрохимических реакций. Так как скорость разряда ионов водорода (см. главу III) сильно зависит от природы металла, то наличие включений с пониженным перенапряжением может привести к большому повышению скорости саморастворения в кислотах металла с высоким перенапряжением. Такое действие оказывают, например, включения железа в цинке или сурьмы в свинце.

Катодные и анодные участки поверхности поляризуются при прохождении тока. Сила тока в локальных элементах может быть вычислена, если известны поляризационные характеристики катодных и анодных участков и омическое сопротивление между ними.

В коррозионной литературе распространен графический метод расчета силы тока в локальных элементах при помощи поляризационных кривых анодных и катодных участков (так называемый метод поляризационных диаграмм) [6,25]. Пример такой диаграммы приведен на рис. 134. Кривая *1* соответствует анодной поляризационной кривой основного металла, а кривая *2*—поляризации включения при выделении на нем водорода. В отличие от принятого ранее способа начертания, на рис. 134 по оси абсцисс отложен не логарифм плотности тока, а логарифм силы тока в локальном элементе. Вследствие того, что катодные и анодные процессы протекают на разных участках поверхности, отличных по своей величине, и что суммарная сила катодного тока должна равняться суммарной силе анодного, плотности тока на катодных и анодных участках при протекании коррозионного процесса не равны; по этой причине удобнее пользоваться поляризационными кривыми, отнесенными к силе тока. Понятно, что при таком способе изображения положение поляризационной кривой зависит не только от природы металла и раствора, но и от величины соответствующих участков.

Далее необходимо подчеркнуть, что абсциссы на рис. 134 выражают не скорости отдельных реакций, а суммарные значения силы анодного, тока с одной стороны, и катодного—с другой, т. е. соответствуют кривым i_A и i_K на рис. 132. В коррозионной литературе на ось абсцисс таких диаграмм часто наносятся значения не логарифма, а самой силы тока.

В стационарном состоянии при работе микроэлемента основной металл поляризован анодно, включения—катодно, и устанавливающаяся разность потенциалов между этими участками оказывается меньше, чем исходная (вернее, меньше разности потенциалов между изолированными друг от друга основным металлом и материалом включения в том же электролите) Сохраняющееся значение разности потенциалов соответствует омическому падению потенциала в растворе между анодными и катодными участками.

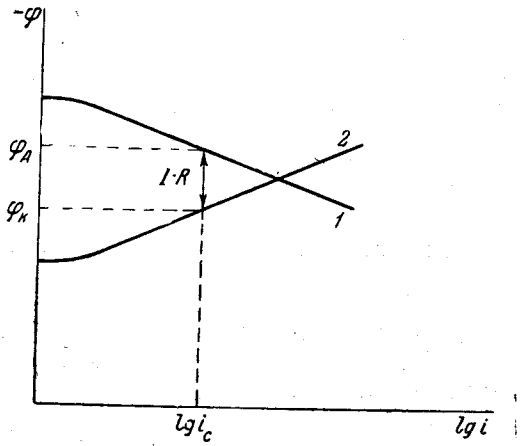


Рис. 134. Поляризационные кривые локального элемента: *1*—кривая анодной поляризации основного металла, *2*—кривая катодной поляризации включения

Если величина внутреннего сопротивления микроэлементов известна, то величина тока коррозии легко может быть найдена при помощи поляризационных кривых рис. 134. Для этого необходимо выбрать такое значение силы тока I, при котором разность потенциалов между анодными и катодными участками как раз равна омическому падению потенциала IR. В самом общем виде сила тока коррозии I может быть найдена, как решение уравнения

$$I = \frac{\varphi_K - \varphi_A}{R}, \qquad (296)$$

где φ_K и φ_A также являются функциями I. Строго говоря, величина R также зависит от I, так как прохождение тока вызывает изменение концентрации, а следовательно, и электропроводности раствора.

Необходимо подчеркнуть, однако, что уравнение (296), которое в разных формах было широко использовано в коррозионной литературе, не дает правильного представления о трудностях, с которыми мы встречаемся при расчете работы микроэлементов. Такое уравнение вполне применимо к обычному гальваническому элементу с пространственно разделенными катодом и анодом, поскольку сопротивления по путям тока в электролите между различными точками катода и анода мало отличаются между собой. Иначе обстоит дело в случае микроэлемента, в котором анод и катод находятся между собой в соприкосновении по некоторому периметру. Величина R в этом случае существенно изменяется от точки к точке, обращаясь в нуль, если рассматриваемая точка находится в непосредственной близости к границе между катодным и анодным участками. Поэтому для получения представления о работе микроэлементов необходимо дать полную картину распределения плотности тока и потенциала по поверхности металла. Такой расчет может быть проведен, однако, только

для некоторых частных случаев, например, для включений дискообразной формы, находящихся на большом расстоянии (по сравнению с диаметром диска) друг от друга, и то лишь при определенных предположениях (отсутствие поляризации анодных участков и приблизительное постоянство плотности тока в различных точках включения)[26]. Указанная задача сводится к решению при определенных краевых условиях дифференциального уравнения Лапласа:

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2}=0, \tag{297}$$

выражающего распределение потенциала в электролите при отсутствии свободных объемных зарядов. Если оси x и y поместить в плоскость металла с началом координат в центре включения*, а положительное направление оси z направить в сторону электролита, то уравнение (297) должно выполняться при $z>0$. Краевые условия для нашего частного случая легко сформулировать на основании сделанных физических допущений. Так как основной металл мы считаем неполяризующимся, у его поверхности потенциал имеет постоянное значение, т. е.

$$\text{при } z=0 \text{ и } r>r_0 \quad \varphi=\text{const} \tag{298}$$

(где r—расстояние от начала координат, а r_0 = радиус диска).

У поверхности включения постоянной является плотность катодного тока $i_К$, следовательно,

$$\text{при } z=0 \text{ и } r<r_0,\ i_К=\varkappa\frac{\partial\varphi}{\partial z}=\text{const}, \tag{299}$$

где $\varkappa$—удельная электропроводность раствора.

Уравнение (297) при указанных краевых условиях может быть проинтегрировано и, следовательно, найдено распределение потенциала и плотности тока в электролите. Отсюда нетрудно найти и величину сопротивления R по путям тока. Оказывается, что сопротивление между окружающим диск анодным участком и точкой, находящейся на расстоянии r от центра диска, равно

$$R=\frac{2r}{\pi\varkappa}\sqrt{1-\left(\frac{r}{r_0}\right)^2}. \tag{300}$$

Максимальное значение сопротивления R_m соответствует положению точки в центре диска:

$$R_m=\frac{2r_0}{\pi\varkappa}. \tag{300а}$$

Для величины максимальной разности потенциалов между основным металлом и центром включения получается

$$\Delta\varphi=\frac{2r_0 i_К}{\pi\varkappa}. \tag{301}$$

Разность потенциалов между анодным и катодными участками, как и сопротивление, будет, следовательно, тем меньше, чем меньше размер включения и чем больше электропроводность раствора. Предположим, что растворение металла происходит в нормальном растворе электролита

---

* Так как, согласно предположению, расстояния между отдельными включениями велики по сравнению с радиусом включений, то мы можем рассматривать каждое из них изолированно от остальных.

($\varkappa \sim 0{,}1$) и что $r_0 \sim 10^{-4}$ *см*. Тогда даже при очень большом значении плотности тока, равном 1 $a/см^2$, из формулы (301) следует, что $\Delta\varphi \sim 0{,}001$ *в**. Таким образом, хотя поверхность металла при наличии включения и не является строго эквипотенциальной, но отклонение от эквипотенциальности мало. Так как разность потенциалов между основным металлом и центром включения невелика, то в разных точках включения потенциал почти постоянен (т. е. изменения потенциала малы по сравнению с $\frac{RT}{F}$), следовательно, и плотность катодного тока должна быть приблизительно постоянной, чем оправдывается допущение, сделанное нами при формулировке краевых условий. Распределение плотности тока по поверхности металла при наличии дискообразного включения изображено на рис. 135.

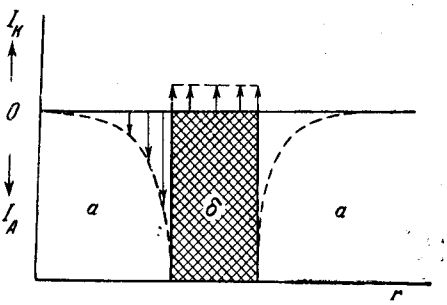


Рис. 135. Распределение плотности тока на поверхности металла вблизи дискообразного катодного включения: *а*—основной металл, *б*—включение

Уравнение (300) было выведено для частного случая дискообразного включения. Однако по порядку величины полученный результат сохраняет свое значение и для включений более сложной формы. Отсюда можно сделать вывод, что поверхность корродирующего металла остается приблизительно эквипотенциальной и при наличии неоднородностей, если только размеры включений малы, а электропроводность электролита достаточно велика. Этот вывод находит подтверждение в измерениях Г. В. Акимова и А. И. Голубева[27,28]. Проводя при помощи микроманипулятора отверстие тонкого капилляра, заполненного электролитом и соединенного с вспомогательным электродом, вдоль поверхности корродирующего металла, они измерили изменение потенциала при переходе от одной структурной составляющей сплава к другой и дали картину распределения потенциала вдоль поверхности корродирующего металла. Результаты таких измерений для случая сплава цинка с железом (1,5%) воспроизведены на рис. 136. Анодом здесь является цинк, катодом интерметаллическое соединение $FeZn_7$. Как видно, наблюдаются заметные изменения потенциала при переходе от одной составляющей к другой, но абсолютная величина их невелика. Это позволяет в тех случаях, когда нас интересует только общая величина коррозии, а не распределение ее по поверхности (например, при определении величины саморазряда электрода источника тока) трактовать заведомо неоднородную поверхность, как однородную с неко-

---

* Проведем расчет действия включений для представляющего практический интерес случая растворения свинца, содержащего металлическую сурьму, в аккумуляторной серной кислоте. Потенциал саморастворения свинца в 8 н. H_2SO_4 равен—0,37 *в*. Перенапряжение водорода на чистой сурьме в H_2SO_4 указанной концентрации выражается формулой $\eta = 0{,}71 + 0{,}12 \lg i$.

Таким образом, при $= -0{,}37$*в* $\lg i = -2{,}9$, а так как $\varkappa = 0{,}74$, то из уравнения (301) при $r_0 = 10^{-4}$ *см* получается $\Delta\varphi = 10^{-7}$ *в* и при $r_0 = 10^{-1}$ *см* $\Delta\varphi = 0{,}0001$ *в*. Следовательно, в этом случае падением потенциала между основным металлом и включениями можно пренебречь, даже если последние имеют сравнительно большие размеры.

В других случаях такой же расчет приводит к несколько бо́льшим значениям $\Delta\varphi$. Например, разность потенциалов между включением Ni в Zn и основным металлом при растворении его в 1 н. H_2SO_4 при $r_0 = 10^{-4}$ *см*, согласно уравнению (301), составляет $\Delta\varphi = 0{,}013$ *в*, если считать, что перенапряжение водорода на включениях такое же, как и на чистом Ni.

торыми промежуточными значениями характеризующих ее величин, например, величины перенапряжения водорода.

При расчетах скорости саморастворения металлов, содержащих включения, необходимо учитывать, что при длительном растворении металлов на поверхности накапливается все бóльшее число частиц материала включений (если сами включения нерастворимы) и соотношение и расположение площадей катодных и анодных участков все время меняется. Это приводит часто к постепенному ускорению растворения таких металлов, которые первоначально были не очень загрязнены посторонними примесями.

Значительный интерес представляет случай, когда скорость катодного процесса на всей поверхности электрода определяется не самой реакцией, а диффузией реагирующего вещества. С такими условиями мы, например, часто встречаемся при коррозии металлов в присутствии растворенного кислорода. В этом случае суммарная скорость коррозионного процесса, очевидно, не зависит от величины и характера неоднородностей поверхности, а только от геометрических размеров поверхности и условий диффузии к ней кислорода. При этом даже нет необходимости, чтобы участки, на которых скорость восстановления кислорода достигает величины предельного тока диффузии, занимали всю поверхность электрода; достаточно, чтобы расстояния между ними были бы малы по сравнению с толщиной диффузионного слоя[21]. Однако, если скорость восстановления кислорода или другого окислителя на поверхности основного металла настолько мала, что не достигает значения, соответствующего предельному току диффузии, наличие посторонних включений или других неоднородностей может увеличивать скорость коррозии и в окислительной среде, как это во многих случаях и наблюдается на опыте[39].

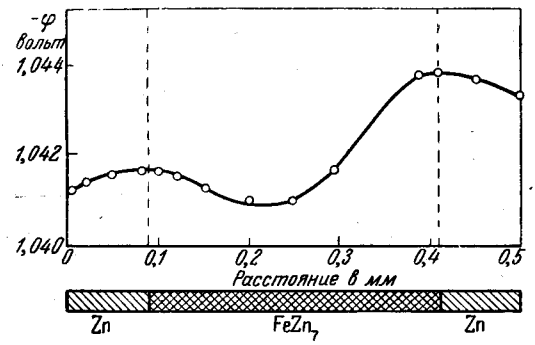


Рис. 136. Измерение потенциала вдоль поверхности корродирующего цинка, содержащего включения ($FeZn_7$).

Необходимо иметь, однако, в виду, что в случае металла с неоднородной поверхностью значение общей скорости коррозионного процесса в большинстве случаев еще совершенно не определяет величины и степени опасности коррозионных разрушений. Это следует уже из рассмотрения распределения тока по поверхности металла на примере простейшей модели локального элемента, приведенной выше. Как видно из рис. 135, скорость анодного процесса резко возрастает с приближением к краю катодного включения. Разрушение металла происходит, следовательно, неравномерно; в данном случае оно концентрируется главным образом вблизи включения.

С такой неравномерностью распределения анодного процесса мы очень часто встречаемся при коррозии твердых металлов, сопровождающейся выделением водорода или восстановлением какого-нибудь окислителя. Степень неравномерности может быть чрезвычайно различной; в некоторых случаях, например, при коррозии частично защищенного металла, наблюдается сильная локализация коррозионного процесса, приводящая к образованию глубоких изъязвлений поверхности металла (так называемых

«питтингов»); такая форма коррозии представляет большую опасность, так как, например, может вызвать появление сквозных каналов в стенках химической аппаратуры. Другой опасной формой коррозии является так называемая межкристаллитная коррозия, протекающая преимущественно по граням отдельных кристаллитов, из которых образован металл, приводящая к потере связи между ними и ослаблению механической прочности. В общем случае коррозионный процесс характеризуется, таким образом, не только суммарной величиной коррозии, но и возникающей при этом «структурой» коррозии; термин этот предложен Г. В. Акимовым[30].

В коррозионной литературе уделяется большое внимание вопросу о распределении процесса разрушения; значительные успехи в этом направлении достигнуты советскими исследователями.

Мы рассматривали выше простейшую модель местного элемента. В реальных условиях мы встречаемся, однако, с разнообразными и часто гораздо более сложными взаимоотношениями между катодными и анодными участками на поверхности металла. Так, в технически важных сплавах мы часто имеем дело не с двумя, а с тремя и более типами участков; во многих случаях необходимо также учитывать различие между нормальной поверхностью зерен отдельных компонентов и пограничными областями, в которых, например, при застывании сплава могло произойти накопление какой-либо примеси. Способы расчета таких «многоэлектродных» систем на основании поляризационных характеристик, заменяющие для более сложных случаев изображенную на рис. 134 поляризационную диаграмму, были даны Г. В. Акимовым и его сотрудниками[31]; ими же была разработана методика определения поляризационных характеристик отдельных составляющих реальных сплавов.

Определить расчетом пространственное распределение плотности тока и потенциала так, как это было сделано для изображенной на рис. 135 простейшей модели, в случае более сложных систем не представляется возможным за исключением, естественно, того простейшего случая, когда омические падения потенциалов вообще могут не учитываться и плотность тока во всех точках поверхности, обладающих одинаковыми физико-химическими свойствами, принимается постоянной.

Неоднородность поверхности металла может быть обусловлена наличием защитной пленки, имеющей поры. Если такой металл подвергается коррозии в присутствии кислорода, то при наличии электронной проводимости у вещества пленки восстановление кислорода может происходить по всей поверхности как на местах, закрытых пленкой, так и на местах, свободных от нее, хотя скорости восстановления в обоих случаях и могут быть различны. Анодный же процесс ионизации металла может идти только в незащищенных порах пленки; таким образом, поверхность пленки оказывается катодным, а поверхность металла в порах—анодным участком электрохимической системы.

Мы рассмотрели в этой главе в основном два крайних механизма саморастворения металлов: равномерного растворения гомогенных участков и растворения вследствие работы местных элементов при пространственном разделении катодных и анодных процессов.

Для того чтобы уяснить себе их взаимную связь, рассмотрим поведение отдельной однородной части поверхности растворяющегося металла. Под однородной частью в целом неоднородной поверхности мы будем подразумевать совокупность всех точек с одинаковыми физическими и химическими свойствами, независимо от того, сгруппированы ли они геометрически в отдельные сравнительно большие участки или разбросаны по всей поверхности металла.

На однородной части поверхности основного металла, если бы она была изолирована от остальных ее частей, как и на любом однородном металлическом электроде, постоянно с некоторой скоростью происходили бы анодный процесс ионизации металла и катодная реакция выделения водорода (или другие катодные реакции). В результате компенсации этих сопряженных процессов на этой части поверхности установилось бы некоторое стационарное значение потенциала. Если вблизи этой части поверхности находятся другие участки с отличными физическими и химическими свойствами, на которых протекание катодного процесса облегчено, то под влиянием тока локального элемента вся рассматриваемая часть поверхности в целом поляризуется анодно. Общая скорость растворения металла складывается из скорости «саморастворения» на данной части поверхности и скорости анодного растворения в результате «внешней» поляризации. В зависимости от различия свойств между катодными и анодными участками «внешняя» поляризация приводит к более или менее сильному сдвигу потенциала в положительную сторону. Наблюдаемые при этом явления аналогичны явлениям, имеющим место при анодной поляризации однородного саморастворяющегося электрода (см. § 6). Если на данном металле наблюдается положительный разностный эффект, то это означает, что под влиянием анодной поляризации основного металла его саморастворение (т. е. растворение, сопряженное с выделением водорода или с другой катодной реакцией) уменьшается. При сильном сдвиге потенциала саморастворение уменьшается настолько, что им уже можно пренебречь по сравнению с растворением под действием тока местных элементов.

Степень пространственного разделения анодных и катодных процессов зависит, таким образом, от скорости сопряженных реакций на анодных участках и от величины анодной поляризации этих участков под влиянием соседних катодных участков. Как видно из изложенного, в общем случае мы всегда должны считаться с возможностью протекания на анодных участках наряду с основными анодными процессами и катодных реакций. С другой стороны, применение подобного рассуждения к катодным участкам показывает, что на последних могут происходить с пониженной скоростью и анодные процессы.

Для протекания коррозионных процессов большое значение имеют не только микроскопические неоднородности, приводящие к возникновению местных элементов на поверхности металла, но и макроскопические различия электрохимических свойств различных частей какой-нибудь металлической системы. Так, например, в химической аппаратуре могут быть части, сделанные из различных металлов, соприкасающиеся с тем же раствором электролита. При наличии между ними проводящего ток контакта в системе возникнут электрические токи, которые могут привести к глубокому разрушению частей поверхности, на которых протекают анодные процессы. Такое пространственное разделение катодных участков может возникнуть и в связи с различиями в составе раствора. Предположим, например, что концентрация атмосферного кислорода больше в какой-нибудь части нейтрального раствора, в который погружена железная конструкция, по сравнению с другими его частями (так называемая разностная или дифференциальная аэрация). На первый взгляд казалось бы, что именно в этой части коррозия железа должна протекать усиленно. В действительности это, однако, не так. Электровосстановление кислорода приводит к возникновению ионов гидроксила, а следовательно, к подщелачиванию раствора, благодаря чему облегчается образование нерастворимых продуктов коррозии и защитных пленок, замедляющих анодный процесс.

Скорость растворения железа может поэтому оказаться больше в точках более удаленных от места усиленного поступления кислорода; в этих условиях сильнее аэрированные участки оказываются катодами, на которых преимущественно идет восстановление кислорода, а слабее аэрированные—анодами, на которых преимущественно происходит разрушение железа.

К расчету работы таких «макроэлементов» применимы те же методы, которые были изложены в этом параграфе в связи с изложением теории микроэлементов, например, метод поляризационных диаграмм и метод расчета многоэлектродных систем. Опыты с обычными гальваническими парами и более сложными системами часто используются при коррозионных исследованиях для моделирования процессов, протекающих в микроэлементах. Необходимо, однако, иметь в виду, что по мере возрастания геометрических размеров системы значения омического падения потенциала возрастают, что делает поведение макро- и микросистем не вполне сравнимым. Для того чтобы можно было правильно моделировать микроэлемент при помощи обычной гальванической пары, необходимо было бы, как это следует, например, из уравнения (301), при сохранении поляризационных характеристик катода и анода, увеличить электропроводность раствора при переходе от первого ко второму в том же отношении, в котором увеличиваются геометрические размеры системы.

Рамки настоящей книги позволяют дать лишь общее представление об электрохимической теории коррозии, играющей большую роль при подборе коррозионно-устойчивых материалов и при разработке мероприятий по борьбе с коррозией; более подробное изложение этого важного вопроса можно найти в соответствующей специальной литературе.

§ 8. ПРИМЕНЕНИЕ ИНГИБИТОРОВ ПРИ РАСТВОРЕНИИ МЕТАЛЛОВ В КИСЛОТАХ

Рассмотрим вопрос о действии добавок в электролит, влияющих на процесс растворения металлов. Такого рода воздействия на скорость растворения имеют большое практическое значение, так как они могут привести к сильному уменьшению скорости саморастворения, т. е. могут быть использованы для уменьшения коррозии металлов.

При рассмотрении механизма этих процессов нужно обратить внимание на следующее обстоятельство. Если мы имеем дело с системой, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, то при изменении скорости одной из реакций, возможных в этой системе, непременно должна изменяться и скорость соответствующей обратной реакции. Возьмем в качестве примера серебряный электрод в растворе $AgNO_3$. Равновесный потенциал этой системы зависит от термодинамических свойств металла и раствора (в частности, от концентрации ионов серебра в растворе), он устанавливается в результате компенсации реакций ионизации металлического серебра и разряда ионов серебра. В равновесном состоянии потенциал электрода не зависит от частных значений скоростей этих процессов, лишь бы эти скорости были равны: $\vec{i}_2 = \overleftarrow{i}_2$. При каком-либо изменении скорости одной из этих реакций, не нарушающем равновесия, одновременно в той же степени должна изменяться скорость и обратной реакции, так, чтобы сохранилось указанное равенство, и потенциал остался бы неизменным. То же самое имеет место и для других равновесных электродов.

В случае рассматриваемых в этой главе процессов растворения металлов в кислотах дело обстоит иначе. Так как растворяющийся металл

находится в состоянии, отклоняющемся от состояния термодинамического равновесия, можно воздействовать на скорость одной реакции, не затрагивая вторую, или влиять на ее скорость иначе, чем на скорость первой.

В настоящее время предложено и применяется в технике большое число различных добавок (присадок), которые служат для снижения скорости саморастворения металлов в кислотах[32]. Эти вещества, называемые ингибито-

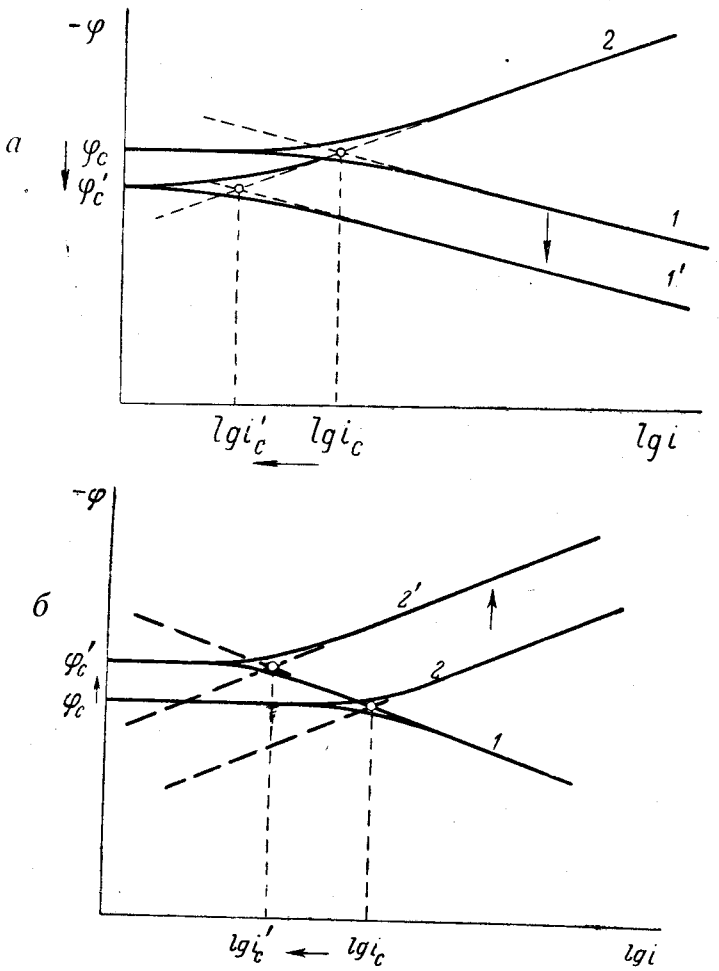


Рис. 137. Поляризационные кривые металлического электрода в присутствии замедлителя (ингибитора): *а*—замедление анодного процесса, *б*—замедление катодного процесса (*1*—анодная кривая, *2*—катодная кривая, i_c—скорость саморастворения в отсутствие ингибитора; соответственно 1′, 2′ и i'_c—то же в присутствии ингибитора)

рами или замедлителями коррозии, состоят из разнообразных органических соединений и их смесей, часто с добавкой и неорганических электролитов.

Ингибиторное действие добавок (т. е. эффект снижения скорости саморастворения металла) может быть вызвано влиянием этих веществ как на анодную реакцию ионизации металла, так и на катодную реакцию выделения водорода.

В общем случае при изменении скоростей одной или обеих этих реакций, помимо изменения скорости саморастворения металла, наблюдается также изменение значения его стационарного потенциала.

На рис. 137*а* представлена картина действия ингибитора, тормозящего анодный процесс растворения металла. Поляризационная кривая этого процесса сдвигается в присутствии такого вещества в положительную сторону (увеличение перенапряжения анодного процесса). Как видно из рисунка, точка пересечения анодной и катодной поляризационных кривых, характеризующая стационарное состояние металла, перемещается в присутствии этого ингибитора в сторону меньших плотностей тока и в сторону более положительных потенциалов. В присутствии вещества, тормозящего

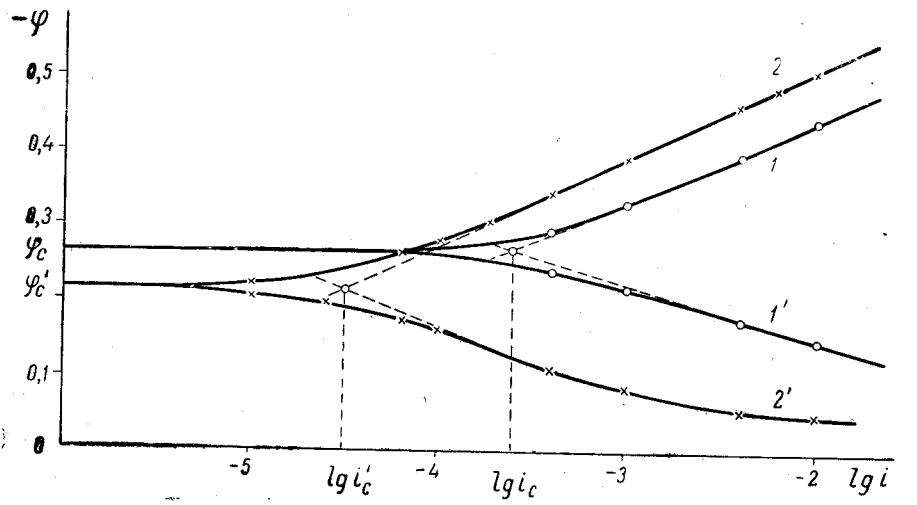


Рис. 138. Катодные и анодные поляризационные кривые железного электрода в чистом растворе 1 н. HCl (кривые 1 и 1') и в присутствии $5 \cdot 10^{-5}$ *экв/л* н—$C_{14}H_{29}NC_5H_5Br$ (кривые 2 и 2'); i_c и i'_c—токи саморастворения в первом и во втором растворах. Потенциал измерен относительно водородного электрода в том же растворе

катодный процесс, ток саморастворения также уменьшается, но стационарный потенциал сдвигается при этом в отрицательную сторону, как видно из рис. 137*б*.

Добавка ингибитора может, наконец, менять скорость обоих процессов, хотя действие на каждый из рассматриваемых процессов может быть и неодинаковым; такая картина действия ингибитора является наиболее распространенной. На рис. 138 изображен случай, когда ингибитор уменьшает скорость обоих процессов, причем на анодный процесс он действует сильнее (действие тетрадецилтетрагидропиридинбромида на железный электрод в 1 н. HCl). В этом случае, естественно, влияние ингибитора на скорость саморастворения значительнее, чем в случае действия его на какой-либо один из электрохимических процессов. Так как в данном случае действие ингибитора на анодный процесс больше, то и стационарный потенциал (φ_c) смещается в анодную сторону (φ'_c). Очевидно, смещение тем сильней, чем больше различие в действии ингибитора на оба процесса.

В случае одинакового действия ингибитора на оба процесса стационарный потенциал может и не изменяться, хотя скорость саморастворения сильно снижается.

В некоторых случаях добавки ускоряют какую-либо из электрохимических реакций; такие добавки называются стимуляторами. Стимуляторы (например, H_2S), естественно, увеличивают скорость саморастворения и смещают стационарный потенциал в сторону, противоположную смещению, вызванному ингибитором, действующим на ту же электродную реакцию[33].

Для того чтобы ингибитор проявил свое действие на кинетику электродных процессов, он должен адсорбироваться на поверхности металлического электрода, поэтому действие ингибитора зависит в первую очередь от его адсорбируемости. Если потенциал, при котором происходит растворение металла, лежит далеко от нулевой точки этого металла, то ингибитор, способный в других условиях адсорбироваться на данном металле, может быть полностью вытеснен с поверхности молекулами воды; в этом случае ингибиторное его действие не будет проявляться. Следовательно, для возможности адсорбции ингибитора, находящегося в растворе в виде молекул, необходимо, чтобы заряд поверхности металла в данной среде был не слишком велик. Если ингибитор адсорбируется в виде ионов, то его адсорбции способствует заряд поверхности металла, по знаку обратный знаку заряда этого иона. На практике в качестве ингибиторов широко применяются азотсодержащие органические соединения, образующие в кислых растворах поверхностно-активные катионы; очевидно, такие ингибиторы должны хорошо адсорбироваться на отрицательно заряженных поверхностях, а на положительно заряженной поверхности металла они могут быть совсем неэффективны[34].

Во многих случаях в технике в качестве ингибиторов применяются смеси двух или более различных веществ. Комбинированное действие нескольких ингибиторов нередко сильнее, чем действие каждого компонента в отдельности; такое усиление действия ингибиторов может быть, в частности, обусловлено тем, что присутствие одного из этих веществ благоприятно влияет на адсорбцию второго. Так, замедляющее действие органических оснований резко усиливается в присутствии адсорбирующихся анионов, например, брома или иода. Как уже указывалось, последние образуют на поверхности железа адсорбированные дипольные слои, причем отрицательный конец диполя направлен в сторону раствора, что должно способствовать адсорбции катионов[35, 36].

Замедлители широко применяются в технике для уменьшения скорости растворения изделий, например, из железа и стали при травлении, т. е. при очистке их при помощи крепких кислот от ржавчины и окалины. В травильных ваннах действие ингибиторов связано с тем, что, не оказывая влияния на скорость растворения окислов в кислотах, они существенно снижают скорость растворения основного металла.

Важное значение ингибиторов состоит, кроме того, в том, что в ряде случаев они предотвращают водородную хрупкость, появляющуюся при воздействии технических кислот на железо. Уменьшение водородной хрупкости в присутствии ряда ингибиторов связано с уменьшением диффузии атомарного водорода в глубь металла[37].

Очевидно, что задержка анодного процесса, приводящая к смещению потенциала саморастворения в положительную сторону при неизменном механизме катодного процесса, должна приводить к уменьшению скорости проникновения водорода в глубь металла, так же, как она приводит к уменьшению скорости его выделения. Часто, на основании представлений десорбционных теорий, высказывалось предположение, что задержка катодного процесса, т. е. повышение водородного перенапряжения, обязательно должна сопровождаться усилением проникновения водорода в

металл. В действительности ингибиторы могут повышать водородное перенапряжение и за счет задержки стадии разряда, не вызывая при этом увеличения доли водорода, уходящей в глубь металла, или даже снижая ее (§ 12, глава III).

Мы остановились здесь только на механизме действия ингибиторов при коррозии в кислых средах, сопровождающейся выделением водорода. Действие ингибиторов, применяемых для защиты от коррозии в нейтральных средах в присутствии кислорода (хроматы, силикаты, фосфаты), основано на других принципах. В этих условиях на поверхности железа всегда присутствует адсорбционная или фазовая окисная пленка, и замедляющее действие на коррозию оказывают вещества, усиливающие ее защитные свойства.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ VIII

1. К тексту

1. Н. Каяндер, ЖРФХО, **12**, 61 (1880); **13**, 457 (1881).
2. В. А. Кистяковский. Труды июньской сессии АН СССР (1932) Д. И. Мирлис, ДАН СССР, **14**, 549 (1937).
3. Де-ля Рив, Заметки о действии разбавленной серной кислоты на цинк; Сборник «Электрохимическая теория коррозии», под ред. Г. В. Акимова. Металлургиздат, ОНТИ (1938).
4. Н. П. Слугинов, Теория электролиза, СПб., (1881).
5. W. Palmaer, The corrosion of Metals, I. Stockholm, (1929).
6. Г. В. Акимов, Основы учения о коррозии и защите металлов (1946).
7. А. Н. Фрумкин, Z. phys. Chem., **160**, 116 (1932).
8. C. Wagner и W. Traud, Z. Elektrochem., **44**, 391 (1938).
9. Я. В. Дурдин, «Ученые записки ЛГУ», **49**, 3 (1939); ЖОХ, **21**, 801 (1951).
10. А. И. Шултин, ЖФХ, **15**, 370, 399 (1941); **18**, 61, 69 (1944).
11. Я. М. Колотыркин и А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **15**, 346 (1941).
12. Я. М. Колотыркин, ЖФХ, **25**, 1248 (1951).
13. J. Brönsted a. N. Kane, J. Amer. Chem. Soc., **53**, 3624 (1931).
14. С. И. Скляренко и Б. А. Сахаров, ЖФХ, **21**, 97 (1947).
15. З. А. Иофа и З. Б. Печковская, ДАН СССР, **59**, 265 (1948).
16. О. Л. Капцан и З. А. Иофа, ЖФХ, **26**, 193, 201 (1952).
17. Я. М. Колотыркин и Н. Бунэ, ЖФХ, **21**, 581 (1947).
18. S. Bodforss, Z. phys. Chem. (A), **160**, 141 (1932).
19. С. К. Новиков, «Ученые записки кафедры общей и аналитической химии Московского пед. института им. В. И. Ленина», **64**, 42 (1947).
20. И. И. Платонова и С. Д. Левина, ЖФХ, **21**, 331 (1947); С. А. Розенцвейг и Б. Н. Кабанов, ЖФХ, **22**, 511, 1214 (1948); С. Д. Левина и А. А. Орлов, ДАН СССР, **83**, 115 (1952).
21. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией (1947).
22. А. И. Красильщиков, ЖФХ, **23**, 332 (1949).
23. И. А. Багоцкая, ЖФХ, **25**, 459 (1951); **26**, 659 (1952).
24. И. Л. Розенфельд, ДАН СССР, **79**, 471 (1951).
25. Ю. Эванс и Т. Хор, Механизм коррозии металлов, ОНТИ, 1938.
26. А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич, ЖФХ, **15**, 748 (1941); А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **23**, 1477 (1949).
27. Г. В. Акимов и А. И. Голубев, Исследования в области электрохимического и коррозионного поведения металлов и сплавов, под ред. Г. В. Акимова, (1950); Г. В. Акимов и А. И. Голубев, ДАН СССР, **52**, 2 (1946); **56**, 603 (1947).
28. И. А. Левин и С. А. Гинцберг, Новые методы физико-химического исследования, изд. АН СССР, 93 (1950).
29. Б. Н. Кабанов и А. И. Зак, ДАН СССР, **72**, 531 (1950).
30. Г. В. Акимов, «Известия АН СССР», ОХН, 469 (1951).
31. Г. В. Акимов, Труды ЦАГИ, **70** (1931); «Успехи химии», **12**, 374 (1943); Г. В. Акимов и Н. Д. Томашов, ЖФХ, **8**, 623 (1936); Н. Д. Томашов, ЖФХ, **12**, 414 (1938); Г. Б. Кларк, Г. В. Акимов и И. А. Левин, ДАН СССР, **59**, 75 (1948); И. А. Левин, Г. Б. Кларк, Г. В. Акимов, ДАН СССР, **63**, 399 (1948).

32. См. напр. С. Д. Бесков и С. А. Балезин, «Ученые записки Моск. Гос. Пед. ин-та им. В. И. Ленина», **44**, 3 (1947); **63**, 27 (1951).
33. В. А. Кузнецов и З. А. Иофа, ЖФХ, **21**, 201 (1947).
34. А. Н. Фрумкин. Востник Московского Университета, вып. 9 стр. 37 (1952); Л. И. Антропов, ЖФХ, **25**, 1494 (1951).
35. З. А. Иофа, Э. И. Ляховецкая и К. Шарифов, ДАН СССР, **84**, 543 (1952).
36. З. А. Иофа и Л. А. Медведева, ДАН СССР, **69**, 213 (1949).
37. С. А. Балезин и Д. Я. Соловей, ДАН СССР, **75**, 811 (1950); З. А. Иофа и Э. И. Ляховецкая, ДАН СССР, **86**, 577 1952.
38. Б. Н. Кабанов. «Труды второй конференции по коррозии металлов», **2**, 67 (1943).
39. Г. В. Акимов и О. Г. Дерягина. ЖФХ, 26, 282 (1952).

2. Общая

1. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, изд. АН СССР (1945); Основы учения о коррозии и защите металлов, Металлургиздат (1946); Введение в электрохимию защитных пленок, Успехи Химии, **16**, 353 (1947); Теория микроэлементов в учении о коррозии металлов, «Труды второй конференции по коррозии металлов», **1**, 25 (1940).
2. Исследования по коррозии металлов. Сборник статей под ред. Г. В. Акимова, № 1 и 2, изд. АН СССР, (1951), Исследования в области электрохимического анализа и коррозионного поведения металлов и сплавов.
Сборник под редакцией Г. В. Акимова. Оборонгиз. (1950).
3. В. А. Кистяковский, Фильмовая теория коррозии металлов, «Труды ноябрьской сессии АН СССР», 253 (1933).
4. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, изд. АН СССР (1947). Теория коррозии металлов, Металлургиздат, (1952).
5. А. Н. Фрумкин, Электродные потенциалы, «Труды второй конференции по коррозии металлов», **1**, 5 (1940).
6. Ю. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, Металлургиздат (1941); U. Evans, Metallic Corrosion, Passivity and Protection, 2-е изд. (1946).
7. Gatty a. Spooner, The Electrode potential behaviour of corroding Metals in Aqueous Solutions, Oxford (1938).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3

Введение. **Основные свойства поверхностного слоя на границе между металлами и растворами электролитов**

§ 1. Возникновение двойного электрического слоя при соприкосновении металла с раствором 5
§ 2. Плотный и диффузный двойной слой 7
§ 3. Уравнения двойного слоя 12
§ 4. Экспериментальные методы исследования двойного слоя 17
§ 5. Электрокапиллярные явления 25
§ 6. Потенциалы нулевого заряда 29
§ 7. Адсорбция ионов и молекул 33
§ 8. Адсорбция атомов водорода 42
§ 9. Адсорбция кислорода и окисные слои 47
Литература 57

Глава I. **Диффузионная кинетика**

§ 1. Концентрационные изменения вблизи электрода при прохождении тока . . 60
§ 2. Уравнения диффузии 64
§ 3. Уравнения концентрационной поляризации 66
§ 4. Концентрационная поляризация при образовании амальгам 68
§ 5. Влияние электрического поля на предельный ток 72
§ 6. Омическое падение потенциала в диффузионном слое 74
§ 7. Роль перемешивания в диффузионных процессах 76
§ 8. Теория конвективной диффузии 78
§ 9. Вращающийся дисковый электрод 81
§ 10. Уравнение нестационарной диффузии для плоского электрода 84
§ 11. Уравнение нестационарной диффузии к сферическому электроду 88
§ 12. Другие случаи нестационарной диффузии. Поляризация электрода переменным током 91
Литература 95

Глава II. **Полярография**

§ 1. Принцип полярографического метода 96
§ 2. Величина диффузионного тока на капельном электроде 97
§ 3. Форма полярографических кривых 102
§ 4. Практические применения полярографического метода 105
§ 5. Ток заряжения 108
§ 6. Полярографические максимумы 111
§ 7. Другие формы полярографического анализа 115
Литература 116

Глава III. **Водородное перенапряжение**

§ 1. Электрохимическая поляризация 118
§ 2. Равновесный водородный электрод и перенапряжение водорода 119
§ 3. Зависимость перенапряжения от плотности тока, материала электрода и температуры 124
§ 4. Ток обмена 134
§ 5. Влияние состава раствора на величину перенапряжения водорода . . . 137
§ 6. Причины возникновения перенапряжения 146
§ 7. Рекомбинационные теории водородного перенапряжения 148
§ 8. Другие пути удаления адсорбированного атомарного водорода 159
§ 9. Обоснование теории замедленного разряда 161
§ 10. Кинетические уравнения теории замедленного разряда 172
§ 11. Влияние строения двойного слоя на скорость разряда 175
§ 12. Замедленный разряд при значительном заполнении поверхности 184

Литература 188

Глава IV. **Реакции электрохимического восстановления и окисления**

§ 1. Общие сведения 190
§ 2. Обратимые и необратимые окислительно-восстановительные реакции 191
§ 3. Ступенчатое протекание реакций восстановления. Промежуточные продукты 194
§ 4. Кинетика отдельных стадий электрохимического процесса. Реакции с участием промежуточных восстановителей или окислителей 198
§ 5. Реакция электровосстановления кислорода 201
§ 6. Реакции восстановления анионов 207
§ 7. Реакции восстановления органических веществ 209
§ 8. Окислительные реакции 213

Литература 216

Глава V. **Выделение пузырьков газа на электроде и смачивание металлов электролитами**

§ 1. Выделение пузырьков газа и перенапряжение 218
§ 2. Размеры пузырьков газа, выделяющихся на электроде 219
§ 3. Смачиваемость электродов электролитами 222
§ 4. Зависимость смачиваемости от потенциала и флотация 226

Литература 227

Глава VI. **Электроосаждение металлов**

§ 1. Общие сведения 229
§ 2. Электроосаждение металлов на жидком катоде 230
§ 3. Явления, наблюдаемые при возникновении и росте новой фазы 233
§ 4. Возникновение и рост металлической фазы при процессе электроосаждения 238
§ 5. Влияние поверхностно-активных веществ на электроосаждение металлов . . 244
§ 6. Рассеивающая способность 249

Литература 251

Глава VII. **Пассивность и кинетика электродных процессов**

§ 1. Пассивность металлов и окисные пленки 253
§ 2. Адсорбционные и фазовые пассивирующие слои 260
§ 3. Образование пассивирующих слоев на границе между металлом и электролитом и окисление металлов газообразным ксилородом 269
§ 4. Активация пассивных металлов ионами хлора 274

Литература 276

Глава VIII. **Кинетика растворения металлов**

§ 1. Химический и электрохимический механизм растворения металлов 278
§ 2. Сопряженные электрохимические реакции и стационарные потенциалы электродов 281
§ 3. Разложение амальгам 285
§ 4. Растворение твердых металлов с выделением водорода 289
§ 5. Растворение металлов в присутствии кислорода и других окислителей . . . 295
§ 6. Саморастворение и анодное растворение металлов 300
§ 7. Местные элементы 303
§ 8. Применение ингибиторов при растворении металлов в кислотах 311
Литература 315

ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
13	9 сн.	φ	φ_a
14	3 сн.	$\psi_1 nF$	$\psi_1 n_K F$
14	2 сн.	$\psi_1 nF$	$\psi_1 n_A F$
17	1 св.	c	C
23	3 сн.	пластины	платины
31	табл. 1 6 св.	измерения [23]	измерения [20]
39	подпись к рис. 27	Зн. KCl + $3 \cdot 10^{-4}$ н. $HgCl_2$ + + н.-бутиловый	Зн. KCl + н.-бутиловый
41	3 сн.	молекулы, хотя они и адсорбируются преимущественно на отрицательно заряженной поверхности;	молекулы; хотя они и адсорбируются преимущественно на отрицательно заряженной поверхности,
52	18 св.	кислорода с течением	кислорода или с течением
56	9 св.	по поверхности	до поверхности
74	5 св.	U_A^0	$U_A^0 E$
76	ур. (76)	$n_i c_i U^0$	$n_i c_i U^0$
132	16 сн.	a	α
135	1 св.	$\downarrow i$	$\overrightarrow{i}$
170	ур. (198)	$W - \alpha q_{адс}^*$	$W_1^* - \alpha q_{адс}$
172	6 сн.	k'' и k''	k'' и k_2''
172	ур. (203)	φ_H^0	φ_p^0
187	18 св.	w^0	wi^0
250	15 и 16 св.	∂_i	∂i
257	5 св.	по	до
261	7 сн.	кислорода	электричества
272	5 св.	15	на
291	ур. (286)	α	α_1
»	ур. (287)	β	β_2
303	11 св.	к сдвигу	сдвигу
307	9 сн.	при =	при φ =

Зак. 446. Фрумкин

Глава VIII. **Кинетика растворения металлов**

§ 1. Химический и электрохимический механизм растворения металлов 278
§ 2. Сопряженные электрохимические реакции и стационарные потенциалы электродов 281
§ 3. Разложение амальгам 285
§ 4. Растворение твердых металлов с выделением водорода 289
§ 5. Растворение металлов в присутствии кислорода и других окислителей . . . 295
§ 6. Саморастворение и анодное растворение металлов 300
§ 7. Местные элементы 303
§ 8. Применение ингибиторов при растворении металлов в кислотах 311
Литература 315

Редактор *Г. П. Хомченко.* Техн. редактор *И. А. Моторина.*

Т09302. Сдано в производство 21/VII 1952 г. Подписано к печати 15/XI 1952 г. Печ. л. 27,4. Уч.-изд. л. 25,8. Бум. 70×108/16. Бум. л. 10. Изд. № 149. Тираж 5000. Зак. № 446. Цена 8 р. 75 к. Номинал по прейскуранту 1952 г.

16-я типография Главполиграфиздата при Совете Министров СССР. Москва, Трехпрудный пер., 9.