

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. С. БАГОЦКИЙ

**ЗАВИСИМОСТЬ ВОДОРОДНОГО ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ НА РТУТНОМ
КАТОДЕ ОТ СОСТАВА РАСТВОРА**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 2 VII 1947)

Установление точной зависимости скорости реакции катодного выделения водорода от концентрации водородных ионов в растворе имеет большое значение для выяснения механизма этой реакции. Имеющиеся в литературе данные о влиянии рН раствора на величину водородного перенапряжения противоречивы. Часть авторов, опираясь на результаты измерений в растворах чистых кислот (т. е. в отсутствие посторонних электролитов), а также в буферных растворах, пришла к выводу о независимости перенапряжения от рН раствора (1); другие авторы, основываясь главным образом на результатах полярографических измерений, указывают на уменьшение величины перенапряжения при увеличении концентрации водородных ионов (2). Полярографические измерения, на основании которых выводилось последнее заключение, проводились, как правило, в присутствии нейтральных солей для увеличения электропроводности раствора.

Предложенное Фрумкинм видоизменение теории замедленного разряда водородных ионов, в котором учитывается влияние диффузности двойного слоя на кинетику реакции выделения водорода, приводит к следующему уравнению для величины перенапряжения η (3):

$$\eta = \text{const} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i + \frac{1-\alpha}{\alpha} \left(\psi_1 - \frac{RT}{F} \ln [H^+] \right) \quad (1)$$

(i — плотность тока, ψ_1 — потенциал диффузной части двойного электрического слоя, α — постоянная, как правило, близкая к 0,5). Это уравнение дало качественное объяснение расхождения экспериментальных результатов разных авторов. Как вытекает из весьма общих представлений о структуре двойного слоя (4), для отрицательно заряженной поверхности металлического электрода в растворах чистой кислоты справедливо соотношение $\psi_1 - \frac{RT}{F} \ln [H^+] = \text{const}$, откуда следует, что в этом случае перенапряжение не зависит от концентрации кислоты. В присутствии нейтральной соли в растворе (при постоянной общей концентрации электролита в растворе) величина ψ_1 сохраняет постоянное значение, и перенапряжение должно уменьшаться примерно на 58 mV при десятикратном увеличении концентрации водородных ионов (при $\alpha \cong 0,5$).

Точная количественная проверка уравнения Фрумкина связана с возможностью точного экспериментального или теоретического определения величины ψ_1 -потенциала в разных растворах и при разных значениях электродного потенциала. Первая попытка такой количественной проверки делалась в работе Левиной и Заринского (4), по-

священной изучению перенапряжения в растворах соляной кислоты в присутствии хлористого лантана. Наблюдавшиеся изменения перенапряжения в растворах различного состава сопоставлялись с изменением величины ψ_1 -потенциала, вычисленным по теории строения двойного слоя Штерна. Наблюдалось удовлетворительное согласие как при низкой концентрации хлористого лантана, так и при избытке этой соли в растворе. При средних концентрациях наблюдались расхождения, достигающие 30 mV, т. е. значительно превышающие

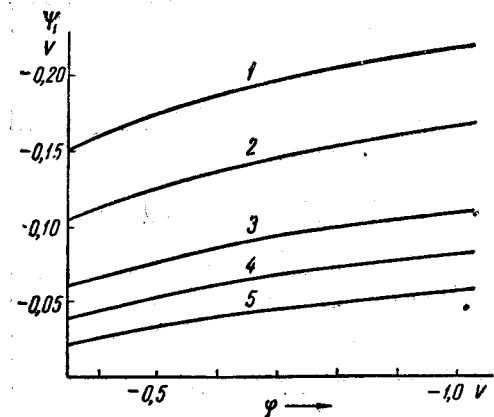


Рис. 1. Зависимость ψ_1 от φ в растворах 1—1 валентного электролита (при 20° С). Концентрация в экв/л: 1—0,001; 2—0,01; 3—0,1; 4—0,33; 5—1,0

возможные погрешности опыта. Авторами было высказано предположение, что это расхождение связано с ограниченной применимостью теории Штерна в растворах, содержащих поливалентные ионы. Это предположение подтвердилось в результате работы Ворсиной и Фрумкина (5), посвященной измерениям емкости ртутного электрода в растворах, содержащих поливалентные катионы.

Настоящая работа предпринята с целью количественной проверки уравнения Фрумкина на ртутном катоде в растворах соляной кислоты и хлористого калия, в которых электрокапиллярные и емкостные измерения не обнаруживают никаких специфических особенностей строения двойного слоя. Значения ψ_1 , необходимые для теоретического расчета перенапряжения, вычислялись по уравнению

$$k(\varphi - \psi_1) = 2 \sqrt{\frac{RTDc}{2\pi}} \sin \operatorname{hyp} \left(\frac{F\psi_1}{2RT} \right) \quad (2)$$

(φ — потенциал электрода относительно потенциала точки нулевого заряда, k — емкость гельмгольцевской части двойного слоя, D — диэлектрическая постоянная, c — общая концентрация 1—1 валентного электролита). В отличие от выражения, вытекающего из теории Штерна (при отсутствии специфической адсорбции ионов и незначительном заполнении поверхности электрода), в этом уравнении отсутствует член, выражающий величину заряда ионов, плотно прилегающих к поверхности электрода и участвующих в молекулярно-кинетическом движении. Существование такого слоя ионов под влиянием одних электростатических сил притяжения не может быть обосновано физически (на что любезно обращал наше внимание Б. В. Эршлер). Принятая нами формула соответствует такой структуре, при которой все ионы двойного слоя распределены диффузно около поверхности электрода и приближаются к ней только до такого минимального расстояния, которое допускается их размером. Такой взгляд занимает промежуточное положение между представлениями, развитыми в теориях строения двойного электрического слоя Гуи и Штерна. Вычисленные значения ψ_1 -потенциала (рис. 1) сопоставлялись с найденными из опыта. Относительные величины ψ_1 -потенциала (т. е. изменение ψ_1 при переходе от раствора одного состава к раствору другого состава) могут быть определены из результатов измерений плотности заряда поверхности электрода в широком интервале электродного потенциала в растворах различного состава.

Если предположить, что плотность заряда на поверхности электрода пропорциональна падению потенциала в гельмгольцевской части двойного слоя $\epsilon = k(\varphi - \psi_1)$, то относительные значения ψ_1 равны изменению потенциала для точек одинакового заряда в разных растворах. Кривые зависимости заряд/потенциал вычислялись из результатов проведенных для этой цели измерений тока заряжения капельного ртутного электрода в растворах KCl, а также из данных электрокапиллярных измерений в растворах HCl. В табл. 1 сопоставлены относительные значения ψ_1 -потенциала, вычисленные по формуле (2) и найденные опытным путем (для ртутного электрода при потенциале $-0,8\text{ V}$ относительно нормального водородного электрода).

Таблица 1
Относительные значения ψ_1 -потенциала в растворах KCl и HCl (изменение ψ_1 -потенциала по сравнению со значением в 0,01 N растворе)

	Концентрация в экв/л		
	0,1	0,33	1,0
$\Delta\psi_1$, вычисл. по формуле (2)	54	81	105 mV
$\Delta\psi_1$ из электрокапиллярных измерений	50—55	75—80	95—100 »
$\Delta\psi_1$ из измерений тока заряжения	50—55	75—80	110—120 »

Это сопоставление показывает, что вычисленные значения хорошо согласуются с опытными значениями в растворах KCl и HCl, если только концентрация электролита не превышает 0,33 экв/л. Следует отметить, что абсолютные значения ψ_1 -потенциала, вычисленные по формуле (2) и изображенные на рис. 1, повидимому, несколько преувеличены. На это обстоятельство указывает, в частности, опытное значение емкости двойного слоя в точке нулевого заряда ртутного электрода, которое соответствует менее диффузной структуре, чем вытекает из теории. Это замечание не затрагивает, однако, вывода о том, что указанная формула применима для количественной обработки таких явлений, которые связаны не с абсолютной величиной ψ_1 , а с изменением этой величины при изменении состава раствора (напр., зависимость водородного перенапряжения от состава раствора)*.

Проверка уравнения перенапряжения (1) проводилась путем сравнения вычисленных кривых зависимости перенапряжения от плотности тока в растворах различного состава с значениями перенапряжения, найденными опытным путем. Сравнение проводилось в растворах соляной кислоты концентрации 0,001, 0,01 и 0,1 экв/л с добавлением хлористого калия до общей концентрации электролита 0,01, 0,1, 0,33 и 1,0 экв/л. Измерение перенапряжения проводилось на покоящемся ртутном электроде площадью около 10 см², по разработанной ранее методике (4, 6) при температуре 20° С. Постоянные, входящие в уравнение перенапряжения, находились по опытной кривой зависимости перенапряжения от плотности тока в растворе 0,1 N HCl, в котором измерения отличались большой точностью и воспроизводимостью. Опытные значения перенапряжения в этом растворе подчиняются уравнению

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

По этому же уравнению вычислялись кривые зависимости пере-

* Необходимо указать, что относительные (но не абсолютные) значения ψ_1 -потенциала, вычисленные по теории Штерна, мало отличаются от значений, вычисленных по уравнению (2); изложенные дальше выводы сохраняют, таким образом, свое значение и при применении формулы Штерна.

напряжения от плотности тока в других растворах с использованием значений ψ_1 -потенциала, изображенных на рис. 1. Вычисленные и экспериментальные данные для некоторых растворов сопоставлены на рис. 2 и 3. Как видно из этих рисунков, вычисленные и опытные значения перенапряжения находятся в хорошем количественном согласии; среднее отклонение не превышает 2—4 mV (т. е. находится в пределах точности опыта), в то время как общий сдвиг кривых пере-

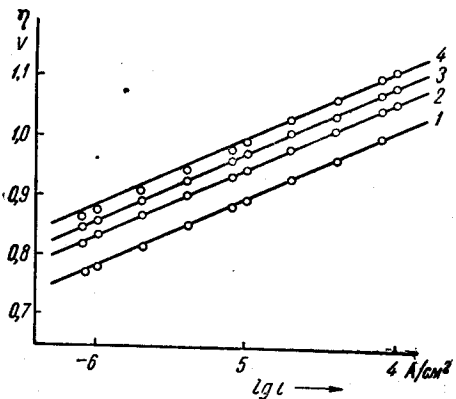


Рис. 2. Зависимость перенапряжения от плотности тока в растворе 0,001 N HCl в присутствии KCl. [HCl] + [KCl] в экв/л: 1—0,01; 2—0,1; 3—0,33; 4—1,0; сплошная линия — вычислено по уравнению (1'); кружочки — опытные данные

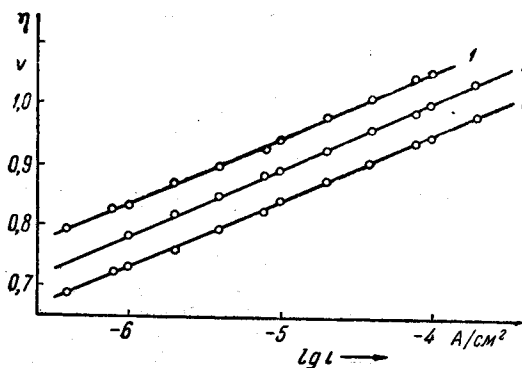


Рис. 3. Зависимость перенапряжения от плотности тока в растворах HCl + KCl, общей концентрации 0,1 экв/л; [HCl] в экв/л: 1—0,001; 2—0,01; 3—0,1; сплошная линия — вычислено по уравнению (1'); кружочки — опытные данные

напряжения в исследованном диапазоне концентраций составляет примерно 150 mV. Заметное отклонение экспериментальных данных от вычисленных значений наблюдается в растворах, в которых общая концентрация электролита превышает 0,33 экв/л. Такое расхождение связано с отмеченной выше ограниченной применимостью указанного метода расчета ψ_1 -потенциала в концентрированных растворах, а также с появлением дополнительных факторов, влияющих на величину перенапряжения в концентрированных растворах.

Изложенные измерения количественно подтверждают высказанную в теории Фрумкина зависимость водородного перенапряжения от концентрации водородных ионов в растворе (член $\frac{RT}{F} \ln [H^+]$) и от степени диффузности двойного слоя на поверхности электрода (член ψ_1). Проверенная в настоящей работе зависимость, которая соответствует пропорциональности скорости выделения водорода концентрации водородных ионов около поверхности электрода, оправдывает предположение о замедленности стадии разряда водородных ионов, на котором основывается упомянутая теория.

В заключение выражаю свою искреннюю благодарность акад. А. Н. Фрумкину и проф. З. А. Иофа за ценные указания и советы при выполнении настоящей работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
2 VII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. Glasstone, J. Chem. Soc., 125, 2646 (1924); F. Bowden, Proc. Roy. Soc., A 126, 107 (1929). ² P. Негасуменко, Rec. Trav. Chim., 44, 503 (1925); P. Негасуменко и J. Slendik, Z. phys. Chem., A 149, 123 (1930). ³ А. Фрумкин, *ibid.*, A 164, 121 (1933). ⁴ С. Левина и В. Заринский, ЖФХ, 9, 621; 10, 586 (1937). ⁵ М. Ворсина и А. Фрумкин, там же, 17, 295 (1943). ⁶ З. Иофа, Б. Кабанов, Е. Кучинский и Чистяков, там же, 13, 1165 (1939).