

Труды второй конференции по коррозии металлов

Том 1

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 66.0
ББК 35
Т11

Т11 Труды второй конференции по коррозии металлов: Том 1 / – М.: Книга по Требованию, 2022. – 277 с.

ISBN 978-5-458-60524-3

ISBN 978-5-458-60524-3

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2022
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2022

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

Акад. А. Н. ФРУМКИН

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Развитие электрохимии сложилось таким образом, что в различных разделах электрохимической литературы укоренились понятия, которые, по крайней мере на первый взгляд, представляются взаимно противоречащими. Это относится, в частности, к представлениям, которые используются, с одной стороны, в собственно электрохимической литературе, посвященной вопросам механизма возникновения скачков потенциалов и электродных реакций, и, с другой — в литературе, которая посвящена проблеме коррозии металлов, разрушению металлов под действием химических аггессоров. В последнее время было сделано несколько попыток привести эти различные представления в одну систему. Можно было бы, в частности, назвать появившуюся в 1938 г. книгу Гети и Спунера об электродном поведении корродирующих металлов [1], где авторы в предисловии говорят, что своей задачей они считали объединение в одно целое взглядов, высказанных разными авторами, работающими в области чистой электрохимии, с одной стороны, и в области изучения коррозии, с другой. В этой книге, вообще говоря, имеется много несомненно правильных высказываний, но мне кажется, что, помимо общей неясности изложения, она испорчена несколько поспешным выдвиганием недостаточно обоснованных утверждений.

В ряде новых работ по теории коррозии имеется, несомненно, стремление к использованию новейших электрохимических представлений. Однако разрыв между современной электрохимией и теорией коррозии сохраняется и в настоящее время.

Основной причиной такого расхождения во взглядах был исторически сложившийся выбор объектов исследования. Исследования по коррозии велись по преимуществу с техническими металлами, содержащими большое количество примесей, и поэтому при правильном истолковании экспериментов внимание было естественно обращено больше на те процессы, которые являлись менее актуальными в электрохимических работах, ставящих себе задачей решение теоретических проблем. Экспериментальный материал, полученный в той и другой области, не дает, однако, никаких оснований делать расходящиеся выводы, и надо полагать, что существующий разрыв не трудно будет преодолеть.

Задачей настоящего сообщения является возможно краткое изложение тех выводов, к которым приводят электрохимические исследования последних лет относительно механизма установления и поддержания скачка потенциала на границе между металлом и раствором, прежде всего в равновесных условиях, и затем, вкратце, в условиях неравновесных.

Как мы должны в настоящее время представлять себе существование и устойчивость равновесных скачков потенциала на границе между металлами и растворами? Как известно, термодинамика дает очень простое соотношение, связывающее скачок потенциала с термодинамической функцией, характеризующей раствор.

Если мы имеем металл в соприкосновении с раствором, то разность потенциалов между ними определяется хорошо известным выражением:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a, \quad (1)$$

где a — активность ионов данного металла в растворе, E_0 — постоянная величина.

Следует отметить, что здесь речь идет об активности ионов в растворе в том состоянии, которое устанавливается в равновесии с металлом, а не в исходном состоянии.

Так как нас больше интересует не термодинамическая, а кинетическая теория этих явлений, которая сложнее и в настоящее время для больших концентраций еще почти совсем не разработана, то в более детальной трактовке нам придется рассматривать разбавленные системы и поэтому в дальнейшем, вместо активностей, будем пользоваться концентрациями.

Для разбавленных растворов мы из (1) получаем хорошо известную формулу Нернста.

Существование равновесного скачка потенциала предполагает определенное кинетическое равновесие между обеими фазами. Иначе говоря, если при данных потенциалах существует равновесие между металлом и раствором соли и оно может быть выведено из принципов термодинамики, то при всякой трактовке это означает, что мы имеем баланс процессов, идущих из одной фазы в другую и обратно.

Каковы же процессы, которые могут идти между металлом и раствором его соли и уравниваются при равновесном потенциале? Это — процессы перехода ионов из одной фазы в другую и обратно, возможность которых и обуславливает собой наличие скачка потенциала, выражаемого термодинамическим уравнением.

Применяя метод изотопных индикаторов, можно в отдельных конкретных случаях доказать, что в состоянии равновесия действительно происходит обмен потенциал-определяющими ионами между металлом и раствором. Так, если имеется амальгама висмута в равновесии с раствором соли висмута, то, прибавляя к одной из фаз радиоактивный изотоп висмута, можно убедиться, что между этими фазами существует обмен: через некоторое время радиоактивный изотоп распределится между обеими фазами.

В последнее время производились аналогичные исследования водородного электрода. Чтобы доказать, что в состоянии равновесия на таком электроде происходит непрерывный переход молекул водорода в ионы и обратно, прибавляют к одной из фаз тяжелый водород в виде тяжелой воды к раствору или в виде газообразного тяжелого водорода к газовой фазе. Вскоре в той фазе, в которую не вводили тяжелого водорода, появляется некоторое количество молекул или ионов тяжелого водорода. Таким образом доказывается наличие обмена.

Кинетическое истолкование формулы равновесия сводится к тому, чтобы на основе соотношений, выражающих собой скорость прямого и обратного процессов как функцию потенциала и других параметров, характеризующих эту систему, найти условия, при которых эти два процесса получают одинаковую скорость. Очевидно, что для решения поставленной задачи необходимо предположить, что скорости катодного и анодного процессов будут зависеть от скачка потенциала на границе. Обозначим F_1 скорость процесса перехода ионов из металла в раствор. Величина F_1 должна быть функцией от потенциала и состава раствора (в нее могут входить и другие величины, но нас это сейчас не интересует). Подобным же образом должна существовать и функция F_2 , которая выражает скорость обратной реакции — перехода ионов из раствора в металл или разряд ионов. Если написать

уравнение $F_1 = F_2$ и если считать в этом уравнении все параметры, кроме потенциала, постоянными, то решение уравнения должно дать равновесное значение потенциала.

В таком общем виде эта трактовка не вызывает никаких сомнений, но она недостаточно конкретна. Чтобы получить конкретное выражение, мы должны ввести какой-то определенный вид этих функций. Надежность вывода в этом случае, конечно, гораздо меньше. В настоящее время наши сведения о природе таких функций еще не очень велики, и функции, приводимые мною, возможно, не для всех электродных процессов правильны. Впрочем, для дальнейшего изложения это не имеет особого значения, так как приводимые здесь выводы должны будут лишь иллюстрировать определенное положение, сохраняющееся и при ином выборе этих функций.

В качестве примера возьмем те функции, которые были использованы в последнее время в теории водородного перенапряжения. Выбор этих функций связан с следующими предположениями. Если мы рассматриваем скорость перехода иона из одной фазы в другую как конечную величину, то к этому процессу можно применить обычные законы химической кинетики и приписать ему известную энергию активации. Тогда скорость процесса будет пропорциональна произведению концентрации реагирующих частиц на экспоненциальную функцию энергии активации с отрицательным знаком.

Существование этой энергии активации может иметь различные причины. Так или иначе оно указывает, что переход иона из одной фазы в другую связан с преодолением некоторого потенциального барьера. Велик он или мал — это сейчас значения не имеет; это имеет значение для некоторых других применений этих функций, но не для рассуждений, которые здесь приводятся. Из очень общих рассуждений следует, что этот потенциальный барьер должен меняться при изменении скачка потенциала. При увеличении потенциала увеличивается и выигрыш энергии при образовании катиона.¹ Обширный материал в области химической кинетики показывает, что если мы имеем ряд аналогичных реакций, то при изменении общей энергии реакции на некоторую величину, энергия активации меняется на некоторое дробное значение этой величины. Не будем касаться вопроса, какова более глубокая причина существования такой закономерности; для рассмотрения данного вопроса это неважно. Можно рассматривать ее как эмпирический факт, установленный на большом материале. Если признать, что энергия активации будет изменяться с потенциалом, то отсюда следует, что скорость процесса ионизации при изменении потенциала будет изменяться по такому выражению:

$$F_1 = K_1 \cdot \exp \frac{\alpha_1 \varphi n F}{RT}, \quad (2)$$

где K_1 — некоторая константа, а $\alpha_1 \varphi n F$ — изменение энергии активации, являющееся дробной частью изменения общей энергии реакции на $\varphi n F$ при изменении потенциала на φ .

При разряде ионов показатель будет иметь, конечно, обратный знак, так как переход иона происходит в обратном направлении; константа α_2 будет также другая. Очевидно, что в эту формулу должна войти и концентрация ионов c , поскольку она переменная величина. Возьмем простейший случай. Введем концентрацию в первой степени, предположив, что скорость процесса пропорциональна концентрации. В действительности это предположение не всегда правильно. Однако для ориентировки в этом вопросе оно будет вполне достаточно:

$$F_2 = K_2 c \cdot \exp \left(- \frac{\alpha_2 \varphi n F}{RT} \right). \quad (3)$$

¹ Везде знак скачка потенциала я считаю от металла к раствору, а не обратно, как это принимает американская школа.

Такие два выражения можно использовать для трактовки проблемы при том условии, если процесс разряда или образования ионов не является бесконечно быстрым, а требует для своего течения определенного времени. То, что это так, следует, помимо всяких косвенных соображений, также и из непосредственных опытов, поставленных в последнее время. Конечно, при изменении скорости электрохимической реакции мы обычно вынуждены измерять сразу скорость нескольких ее этапов, и скорость реакции в целом можно приписывать тем или другим этапам и соответственно строить различные теории. В некоторых случаях, однако, удастся подобрать условия ведения опыта так, чтобы можно было непосредственно измерять скорость одного этапа реакции, например, разряда иона с переходом его в адсорбированный атом. Это удалось сделать для иона водорода в работе, недавно проведенной в Институте им. Карпова Б. Эршлером и П. Долиным. Платиновый электрод в определенном интервале потенциалов покрывается адсорбированными атомами водорода; количество этих атомов на единице поверхности платинового электрода зависит от потенциала электрода. По мере увеличения анодной поляризации оно убывает. При потенциале на одну десятую вольта аноднее, чем потенциал обратимого водородного электрода, выделение молекулярного водорода практически прекращается; можно показать, что по сравнению с другими процессами оно не играет никакой роли. Если теперь такому электроду сообщить через раствор некоторое количество электричества, то единственная возможная электродная реакция — это разряд ионов водорода с переходом их в адсорбированные атомы. Дальнейшей стадии — образования молекул водорода — здесь не происходит. Далее удастся, применяя ток различной плотности (экспериментально это удобнее сделать, применяя переменный ток различной частоты), показать, что проведение этой реакции требует определенного времени, и измерить скорость этого отдельного процесса.

От формул для прямого и обратного процессов можно перейти к уравнению для равновесного соотношения. Для этого надо взаимно приравнять эти два выражения:

$$K_1 \cdot \exp \frac{\alpha_1 \varphi n F}{RT} = K_2 c \cdot \exp \left(- \frac{\alpha_2 \varphi_0 n F}{RT} \right),$$

или

$$(\alpha_1 + \alpha_2) \varphi_0 = \frac{RT}{nF} \ln c + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_2}{K_1},$$

где φ_0 — равновесный потенциал. Чтобы результат был совместим с требованиями термодинамики, коэффициенты, входящие в это уравнение, должны удовлетворять определенному соотношению: сумма этих констант α_1 и α_2 должна равняться единице. Отсюда следует, что если одна из этих констант является правильной дробью, то и другая должна быть таковой. С известной вероятностью можно предположить, что обе эти величины будут более или менее близки к половине. Хотя это допущение не является необходимым для построения излагаемой теории, но, для того чтобы писать формулы в менее сложном виде, мы примем, что $\alpha_1 = \alpha_2 = 0.5$. Подставляя эти значения коэффициентов в выведенное выше уравнение, получим:

$$\varphi_0 = \frac{RT}{nF} \ln c + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_2}{K_1}.$$

Таким образом, мы вывели основное термодинамическое уравнение электрохимии, исходя из кинетических представлений. В таком виде этот вывод в основном впервые был дан Фольмером.

Отношение констант уравнений скорости прямого и обратного процессов, таким образом, связано с значением равновесного скачка потенциала:

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{1}{c} \cdot \exp \frac{\varphi_0 n F}{RT}.$$

Если теперь в уравнении скорости образования иона (2) коэффициент выразить через второй коэффициент K_2 и равновесный потенциал φ_0 , то можно придать уравнениям (2) и (3) такой вид:

$$F_2 = K_2 c \cdot \exp \left[-\frac{\varphi n F}{2RT} \right]$$

и

$$F_1 = K_2 c \cdot \exp \left[-\frac{(2\varphi_0 - \varphi) n F}{2RT} \right].$$

При $\varphi = \varphi_0$ оба выражения превращаются в

$$K_2 c \cdot \exp \left[-\frac{\varphi_0 n F}{2RT} \right].$$

Обозначим эту величину через i_0 . Таким образом, скорости катодной и анодной реакций прямого и обратного процессов при равновесии делаются друг другу равными.

Суммарная реакция, которая будет равняться скорости прямой за вычетом скорости обратной реакции, при равновесном значении потенциала φ_0 делается равной нулю. Это и есть определение равновесия. Но скорость каждой из этих реакций не обращается в нуль. В этом и заключается кинетический смысл равновесия; каждая из них делается равной i_0 . Последняя величина не что иное, как скорость обмена, которая может быть непосредственно наблюдаема, если ввести какой-нибудь индикатор.

Сила тока i , которую обычно измеряют по количеству прошедшего электричества, равняется скорости прямого процесса, за вычетом скорости обратного процесса:

$$i = F_2 - F_1 \quad (4)$$

(если мы ограничимся только одной стадией разряда и образования ионов).

Теперь представим себе, что отклонение от равновесного потенциала мало: $\varphi = \varphi_0 + \Delta\varphi$. Тогда экспоненциальные функции мы можем разложить в ряд и ограничиться в этом разложении первыми двумя членами; формула приобретет следующий вид:

$$\begin{aligned} i &= K_2 c \cdot \exp \left[-\frac{(\varphi_0 + \Delta\varphi) n F}{2RT} \right] - K_2 c \cdot \exp \left[-\frac{(\varphi_0 - \Delta\varphi) n F}{2RT} \right] \approx \\ &\approx K_2 c \cdot \exp \left(-\frac{\varphi_0 n F}{2RT} \right) \left[\left(1 - \frac{\Delta\varphi n F}{2RT} \right) - \left(1 + \frac{\Delta\varphi n F}{2RT} \right) \right] = \\ &= -K_2 c \cdot \exp \left(-\frac{\varphi_0 n F}{2RT} \right) \frac{\Delta\varphi n F}{RT} = -\frac{i_0 \Delta\varphi n F}{RT}. \end{aligned} \quad (5)$$

Скорость электродной реакции будет, таким образом, пропорциональна отклонению от равновесного потенциала. Линейное соотношение между поляризацией и силой тока для малых отклонений от равновесных потенциалов, которое вытекает из изложенной теории, не связано с специальным выбором функций F_1 и F_2 , а получилось бы и при другом их виде. Это линейное соотношение имеет очень существенное значение и наблюдается на большом количестве электродных реакций, в частности и при реакции выделения металла из раствора или растворения металла под действием тока, как показал впервые Гекстра, и при реакции разряда ионов водорода и ионизации водорода, как это было показано Фольмером и его сотрудниками. Из (5) следует:

$$\Delta\varphi = -\frac{RT}{nF} \frac{i}{i_0}.$$

Обычно этот сдвиг потенциала, взятый с отрицательным знаком, называется перенапряжением и обозначается буквой η . Можно, следовательно, написать:

$$\eta = \frac{RT}{nF} \frac{i}{i_0}.$$

Из этой формулы видно значение тока обмена.¹ Сдвиг потенциала под влиянием постоянного тока по сравнению с равновесным потенциалом тем меньше, чем больше ток обмена. Если бы ток обмена был равен нулю, то электроды сделались бы бесконечно поляризуемыми, следовательно, устойчивость скачка потенциала, которая вообще является условием для его измеримости, связана с существованием тока обмена. Если бы мы предположили, что для данного электрода обмена не существует, то отсюда мы пришли бы к выводу, что потенциал этого электрода не доступен наблюдению. При измерении он сколь угодно сильно сдвигался бы под влиянием сколь угодно малого тока. Дальше этот вывод будет несколько уточнен. Он нуждается в некотором ограничении, к которому мы позже вернемся, но которое не изменяет его практического значения.

Перейдем теперь к другому важному соотношению, которое получается, если считать отклонение от равновесного скачка потенциала не малой, а большой величиной. Если принять, что величина $\phi - \phi_0$ по сравнению с $\frac{RT}{nF}$ велика по абсолютному значению, то можно одним из членов уравнения (4) пренебречь по сравнению с другим, так как у показателей степени разные знаки, и тогда эта формула превращается в одночленное выражение. Если мы имеем отрицательную поляризацию (разряд иона), то останется у нас первый член

$$i = K_2 c \cdot \exp\left(-\frac{\phi n F}{2RT}\right),$$

а для анодной поляризации — второй член.

В первом случае получим обычную формулу для водородного перенапряжения, т. е. закономерность, связывающую катодный потенциал со скоростью разряда иона водорода. Если эту формулу прологарифмировать и ввести, вместо величины потенциала, величину перенапряжения, то она приобретает следующий вид:

$$\eta = \frac{2RT}{F} \ln i + K'. \quad (6)$$

Специальный вид этой формулы связан, конечно, с представлениями, идущими дальше тех, которыми мы до сих пор пользовались. При выводе ее мы должны предположить, что другого явления, ограничивающего скорость процесса перехода иона в молекулу водорода, не существует, поскольку мы ограничились рассмотрением только одной стадии этого процесса, а именно разряда иона водорода. Поэтому вопрос о применимости этой формулы выходит несколько за рамки тех рассуждений, которые приводились, и детально мы его рассматривать не будем. Формула была приведена потому, что она нам понадобится для некоторых дальнейших рассуждений, однако только в полуквантовом виде. Фактически, по крайней мере для ряда электродов, как ртуть и свинец, эта формула оправдывается в чрезвычайно больших интервалах силы тока. В частности, можно менять силу тока для ртутного электрода в интервале от 10^{-9} до 10^{-1} А/см², и формула остается правильной.

Вопросы теории водородного перенапряжения представляют большой интерес, но они выходят из рамок этого сообщения. Я хотел бы только

¹ Для одновалентного иона водорода $\eta = \frac{RT}{F} \ln \frac{i}{i_0}$. Соотношения между водородным перенапряжением и величиной тока обмена были изучены в последнее время Хориучи и его сотрудниками и Левиной в Институте им. Карпова. Хориучи показали, что при другом механизме возникновения перенапряжения при выделении водорода коэффициент $\frac{RT}{F}$ нужно заменить на $\frac{RT}{2F}$. Подробнее эти вопросы разработаны в работе Долина, Эршлера и Фрумкина (ЖФХ, в печати).

обратить внимание на то, что мы можем перенапряжение выразить в виде кривой, как функцию от логарифма силы тока. В этом случае мы получаем прямую с коэффициентом наклона равным $\frac{2RT}{F}$. Если же от натуральных логарифмов перейти к десятичным, то этот коэффициент надо еще разделить на $\lg e$. Тогда коэффициент наклона будет равен 0.116 (для комнатной температуры). Нужно сказать, однако, что имеются случаи даже для таких электродов, как ртуть и свинец, когда наблюдаются отклонения от линейного хода перенапряжения в зависимости от логарифма силы тока. Как показывает опыт, эти отклонения связаны с наличием тех или иных адсорбционных процессов на поверхности металла. Если к раствору серной кислоты добавлены ионы иода, то получается кривая перенапряжения, которая имеет более сложный вид [2]. Кривая состоит из двух ветвей: верхняя часть кривой, относящаяся к большим плотностям тока, совпадает с кривой, полученной в растворе серной кислоты без добавления ионов иода, а часть, полученная при малых плотностях тока, изогнута, что соответствует понижению перенапряжения. Из ряда соображений следует, что это снижение связано с адсорбцией ионов иода. Две области кривой перенапряжения отличаются друг от друга тем, что в верхней части, где поверхность заряжена более отрицательно, ионы иода не адсорбируются, а в нижней части они адсорбируются и этот адсорбционный процесс меняет структуру ионного двойного слоя.

Соотношения между скоростью электродного процесса и величиной электродных потенциалов, подобные (6), встречаются в электрохимии во всех тех случаях, где наблюдаются медленные электродные реакции, медленность которых зависит от их собственного течения, а не от наложения процессов диффузии, дающих кривые совершенно другого типа.

Имеются электродные процессы, протекающие настолько быстро, что, при наблюдении суммарной реакции, например, выделения иона цинка на ртутном катоде с образованием амальгамы цинка, мы не можем проследить зависимости потенциала от скорости разряда. Сам переход иона в атом происходит настолько быстро, что кинетика этого процесса затухивается кинетикой подачи ионов к электроду. И поляризационные явления, которые мы наблюдаем в этом случае, конечно, ни в коей степени не выражаются приведенным выше соотношением. Отсюда, однако, совершенно не следует, что сам процесс разряда иона цинка в атом цинка не подчиняется этому уравнению: по сравнению с диффузией ионов цинка он протекает столь быстро, что мы не можем наблюдать его истинной кинетики.

В тех случаях, когда процесс разряда иона металла протекает медленно, как это имеет место для металлов группы железа, наблюдаются логарифмические зависимости потенциала от плотности тока. При этом положение кривой и величина коэффициента наклона кривой могут отличаться от того, что получается при разряде иона водорода.

Мне кажется, я достаточно пояснил, каким образом значение равновесного электродного потенциала поддерживается за счет баланса двух реакций, протекающих в противоположных направлениях. Но мы не получили бы правильной картины условий, имеющих место на границе между металлом и раствором, если бы не обратили внимания на вопрос о том, как осуществляется скачок потенциала. До сих пор он нами совершенно не рассматривался. В действительности существование скачка потенциала предполагает какое-то пространственное разделение зарядов, и поэтому для того, чтобы понять явления, происходящие на границе металл|раствор, мы должны учесть строение электрического поля, распределение зарядов, имеющееся на этой границе, т. е. строение двойного электрического слоя.

Если исходить из кинетических представлений, то удобнее всего предположить, что вначале на электроде не будет равновесного потенциала,

например, вообще не будет никакого скачка потенциала. Тогда, как мы видели, процессы обратной и прямой реакции не будут уравнивать друг друга, т. е. в одну сторону будет происходить больший переход вещества, чем в другую. Допустим, что будет больше разряжаться катионов, чем образовываться. Тогда на поверхности металла будут скапливаться положительные заряды, которые притянут из раствора отрицательные ионы, и образуется двойной слой, возникновение которого, следовательно, тесно связано с наличием этих процессов. Но, конечно, из этого рассуждения еще ничего нельзя сказать о строении образующегося двойного слоя.

Этот вопрос был предметом многочисленных экспериментальных исследований, и в последнее время удалось получить довольно полную картину строения двойного слоя, по крайней мере для некоторых металлических электродов. Совершенно ясно, что особенно удобно было вести эти исследования на поверхности ртутного электрода, благодаря широкой возможности получения поверхности ртути в чистом состоянии.

Двойной слой можно себе представить таким образом. На поверхности металла мы имеем заряды вследствие избытка или недостатка электронов. Эти заряды притягивают из раствора ионы противоположного знака. Образующийся двойной слой имеет определенную емкость. Емкость эта будет зависеть от того, насколько близко ионы подходят к поверхности электрода. Опыты и теория приводят к выводу, что расположение этих ионов зависит от концентрации раствора. Можно считать, что в растворе, порядка нормального, ионы расположены максимально близко к поверхности, т. е. что скачок потенциала практически сосредоточен в слое, толщина которого равняется радиусу иона. По мере разбавления раствора слой делается более диффузным, часть ионов отходит от поверхности и оказывается на большем расстоянии от поверхности металла. В настоящее время имеются количественные формулы, которые дают диффузность как функцию от концентрации, и экспериментальный материал, позволяющий эти формулы проверить на опыте [3].

При изменении потенциала, например, от положительного к более отрицательному, количество зарядов на поверхности будет изменяться: сначала число положительных зарядов будет падать, потом мы придем к такому состоянию поверхности, при котором она не несет ионного двойного слоя, и, наконец, получим двойной слой с обратным знаком. Наличие двойного слоя очень существенно для истолкования свойств скачка потенциала на границе металл|раствор. Учитывая его, можно внести некоторые коррективы в те выводы, которые мы сделали.

Мы раньше нашли, что если мы не имеем реакции обмена, то сколь угодно малый ток может сколь угодно сильно изменить скачок потенциала. Этот вывод правилен, но вопрос в том, сколько для этого нужно времени. Если пропускать такой ток бесконечно долго, то в отсутствие реакции обмена потенциал будет все больше и больше сдвигаться. Но если мы будем пропускать ток конечное время, минуты или часы, то некоторые ограничения в этот вывод вносятся наличием двойного слоя, потому что для изменения скачка потенциала нужно изменить заряд двойного слоя, а для этого поверхности необходимо сообщить некоторое количество электричества. Поэтому, не учитывая существования двойного слоя, легко притти к ряду неправильных выводов.

Можно привести один хорошо известный всем электрохимикам пример. В электрохимической литературе часто дискутируется следующая проблема. Формула Нернста связывает скачок потенциала с логарифмом концентрации ионов. Ставится вопрос, что же произойдет, если концентрация этих ионов будет равной нулю, — и приходят к выводу, что здесь имеет место какое-то ограничение применения этой теории, ибо в данном случае эта формула дает отрицательное бесконечно большое значение потенциала.

Нет надобности говорить о том, в какой мере этот вывод доступен проверке, потому что концентрацию нельзя сделать равной нулю. Например, следы кислорода, от которых освободиться практически невозможно, являются источником образования ионов из металла электрода. Во всяком случае из этого рассуждения следовало бы, что путем прогрессивной очистки раствора от ионов мы могли бы получать растворы (в особенности щелочные, где выделение водорода задержано), в которых будут создаваться все более и более отрицательные скачки потенциала, скажем, на ртути.

В действительности, опыт противоречит этому выводу. Эти рассуждения неправильны потому, что они не учитывают необходимости образования двойного слоя для возникновения скачка потенциала. Как я уже говорил, в формуле Нернста концентрация относится не к начальному, а к конечному состоянию раствора. Предположим, что в раствор, где действительно нет ионов ртути, мы вносим металлическую ртуть. Ртуть примет некоторый отрицательный потенциал. При этом на поверхности ртути должны появиться отрицательные заряды за счет перехода ионов ртути из металла в прилегающую к раствору обкладку двойного слоя. Имеющиеся в растворе в большом количестве катионы, например, калия, вскоре заместят ионы ртути в двойном слое, которые перейдут в раствор. Значит, если начальная концентрация равнялась нулю, то конечная концентрация, связанная с самим процессом возникновения скачка потенциала, не будет равна нулю. Понятно, что эта концентрация будет не очень велика, потому что количество ионов в двойном слое невелико, но все же концентрация будет иметь определенное значение.

Очень легко сообразить, какой потенциал должен получиться в равновесии, и показать, что он совсем не равен минус бесконечности. Если мы рассчитаем равновесное значение концентрации ртути, соответствующее отсутствию зарядов на поверхности, то найдем, что оно настолько мало, что содержание ионов в нескольких куб. сантиметрах раствора при этих потенциалах мало по сравнению с тем, которое нужно для того, чтобы зарядить кв. сантиметр поверхности электрода на несколько сотых вольта.

Отсюда следует, что если мы введем ртуть в раствор, не содержащий ионов ртути, то переход ионов сможет произойти только в ничтожном масштабе, потому что, как только на электроде появится очень слабый отрицательный заряд, концентрация, возникающая в растворе, обеспечит равновесие с этим отрицательным зарядом и никакого дальнейшего заряжения поверхности не произойдет. Иначе говоря, при этих условиях при соприкосновении ртути с раствором, в котором нет ионов ртути, получается потенциал, который почти точно соответствует нулю заряда поверхности. Это действительно наблюдается на опыте. Если мы хорошо удалим кислород из разбавленного раствора и внутри этого раствора выдавим свежую капелю ртуть, то опыт показывает, что ртуть приобретает потенциал относительно каломельного электрода — 0.52 V, как раз соответствующий точке нулевого заряда ртути, положение которой можно определить разными способами, например, по положению максимума на кривой поверхностного натяжения.

Отсюда видно, какое значение для устойчивости скачков потенциала имеет наличие в двойном слое зарядов. Оно является определенным образом стабилизирующим фактором. Представим себе, что после образования такой поверхности ртути мы хотим сдвинуть ее потенциал. Так как ионов ртути в растворе практически нет, то, как мы выше выяснили, обмена, который стабилизировал бы скачок потенциала, здесь не имеется, но все же, если мы захотим сдвинуть скачок потенциала, нужно будет затратить конечное количество электричества для того, чтобы получить эквивалентное количество новых ионов на поверхности электрода. Поэтому сколь угодно малый ток действительно может сообщить электроду потенциал, но он может

его сообщить только через бесконечное время, что практически не имеет значения. И если мы захотим разобрать вопрос о токе, который сообщает новое значение потенциалу в какой-то разумный промежуток времени, то тогда уже будет идти речь не о любом сколь-угодно малом значении, а об определенном, хотя, может быть, и малом значении. Легко вычислить, какая величина тока нужна для того, чтобы зарядить электрод в конечное время.

Пусть мы хотим изменить потенциал на один милливольт в минуту. Если мы имеем изменение потенциала такой величины, то, с одной стороны, мы такой потенциал можем рассматривать как достаточно устойчивый, чтобы быть измеренным обычными электрохимическими способами; с другой стороны, если мы хотим сдвинуть потенциал, то мы можем, пропуская ток достаточное число часов, практически сдвинуть его на несколько десятых вольта. При более медленных темпах движения практически уже нельзя говорить, что можно сообщить электроду любое значение потенциала. Исходя из такой нормы — милливольт в минуту, — легко подсчитать соответствующую силу тока.

Емкость отрицательно заряженной поверхности, как известно, равняется $20 \mu\text{F}$ на 1 cm^2 поверхности электрода. Если из этого значения емкости высчитать интересующую нас силу тока, то оказывается, что она равняется $3 \cdot 10^{-10} \text{ A/cm}^2$. Отсюда мы видим, что практически, для того чтобы получить устойчивый потенциал, нужно, чтобы реакция обмена давала ток, который был бы значительно больше, чем $3 \cdot 10^{-10} \text{ A/cm}^2$, например, равнялся бы 10^{-9} — 10^{-8} A/cm^2 .

Если эти токи обмена будут малы (меньше $3 \cdot 10^{-10} \text{ A/cm}^2$), то мы получим неустойчивый потенциал, который можно сдвинуть на любое новое значение, и ток обмена не сможет вернуть его к первоначальной величине с достаточной скоростью. Таким образом, те потенциалы, которые мы рассматриваем как обычно устойчивые, это те потенциалы, которые поддерживаются реакцией обмена, скорость которой должна лежать выше известного предела.

Нужно сказать, что не для всех электродов значение емкости такое, как для ртутного. Так, значение емкости платинового электрода в определенном интервале потенциалов гораздо больше, примерно в 50 или 100 раз. Чтобы на таком электроде поддерживался устойчивый потенциал, нужно, чтобы скорость реакции обмена также была соответственно больше, скажем, порядка 10^{-7} A/cm^2 .

Эти рассуждения могут показаться несколько оторванными от реальных фактов, потому что мы привыкли всегда иметь дело с электродами, удовлетворяющими условиям устойчивости. Всякий электрод, с которым мы проводим измерения, выбирается по возможности так, чтобы, если мы немного сдвинем его потенциал, он скоро вернулся бы к своему первоначальному значению.

Но можно без особенного труда построить электрод, обладающий противоположными свойствами, если выбрать условия так, чтобы на поверхности его скорость реакции между металлом и раствором была достаточно мала. Если взять обычный платиновый электрод, применяемый для измерения водородного потенциала, и удалить избыточный водород азотом, так, чтобы в систему не попадал кислород, затем анодной поляризацией сдвинуть потенциал так, чтобы покинуть водородную область, но не дойти до кислородной области, то мы получим поверхность платины, на которой не происходит никакой электродной реакции, протекающей с заметной скоростью; как водорода, так и кислорода будет слишком мало, платина в состоянии иона при этих условиях с заметной скоростью не переходит.

Такой электрод ведет себя следующим образом [4]. Если его отполяризовать до определенного значения потенциала, то этот потенциал и будет