

А. У. Акопян

## Перенапряжение катодного восстановления кислорода и энергия активации соответствующих электрохимических процессов

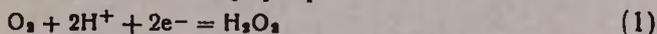
Изучением перенапряжения катодного восстановления кислорода на различных металлах занимались многие исследователи [1—7], но в настоящее время механизм этого процесса еще нельзя считать полностью выясненным.

Как показывают многочисленные исследования, сложность этих процессов обусловлена большим числом промежуточных стадий, в которых кроме электрохимической реакции, могут протекать и чисто химические превращения.

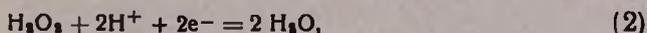
Реакция катодного восстановления кислорода является самостоятельным электрохимическим процессом, протекающим с непосредственной ионизацией кислорода. Она имеет большое практическое значение для гальванических элементов с воздушной деполяризацией, для коррозии металлов в присутствии воздуха и т. д.

Процесс катодного восстановления кислорода протекает на ряде электродов в виде двух стадий [1, 5, 6], которые могут быть осуществлены и изучены в отдельности.

В кислой среде этими стадиями будут реакции



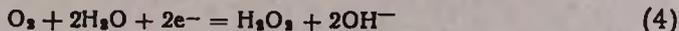
и



дающие в сумме реакцию



В щелочной среде мы имеем стадии:



и



а в сумме



В предшествовавших работах перенапряжение восстановления кислорода в основном изучалось лишь при комнатной температуре; поэтому имеющиеся данные не позволяют определить энергию активации и предэкспоненциальный множитель для данной реакции.

С целью выяснения механизма и определения вышеуказанных величин ниже излагаются результаты измерений перенапряжения катодного восстановления кислорода на ртутном, золотом и серебряном

катодах в кислой и щелочной средах, при различных температурах. Для исследования служила установка, представленная на рисунке 1.

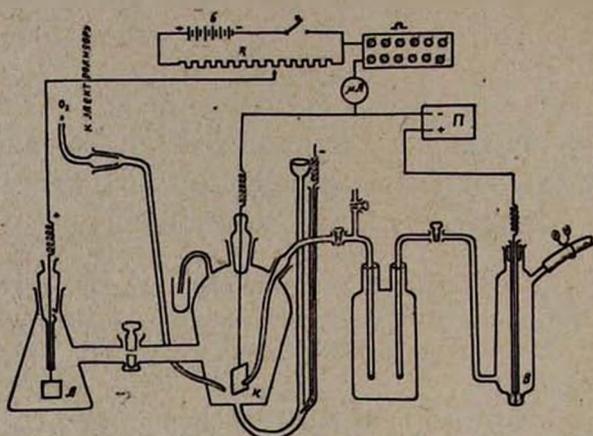


Рис 1. Схема установки.

Для создания разных температур вся система, т. е. поляризационная ячейка и электрод сравнения, помещались в водяной термостат. Колебания температуры не превышали  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ . Сила поляризационного тока (или плотность тока) регулировалась реостатом R, служившим как делитель напряжения и отсчитывалась при помощи микро- и миллиамперметров.

Для предотвращения колебания фиксируемых плотностей тока, вызываемых колебанием сопротивления электролита при прохождении кислорода через электролит, к прибору был включен последовательно реостат Q, с сопротивлением во много раз большим, чем сопротивление электролита.

Измерение потенциалов электродов производилось по обычной компенсационной схеме с высокоомным потенциометром постоянного тока типа ППТ—1. Нуль-инструментом служил стрелочный гальванометр; для уточнения использовался также зеркальный гальванометр.

Для приготовления ртутного электрода ртуть заранее очищалась, подвергаясь двукратной перегонке в вакууме. Поверхность ртутного электрода составляла  $5\text{ см}^2$ , поверхность электродов из платины, серебра и золота—по  $2,5\text{ см}^2$ . Золотой электрод изготовлялся из серебряной пластины, покрытой золотом гальваническим путем (толщина слоя  $0,01\text{ мм}$ ). Эти электроды крепились непосредственно со стеклом, предварительно обрабатывались хромовой смесью и промывались дистиллированной водой, затем подвергались краткой катодной поляризации. Анодом служила платиновая пластинка с поверхностью  $1,5\text{ см}^2$ . Измерения производились в водных растворах  $1,0158\text{ н.}$  ( $0,5\text{ м}$ )  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $1\text{ н.}$   $\text{NaOH}$ . Электродом сравнения для кислой среды

служил сернистый ртутный электрод  $\text{Hg}_2\text{SO}_4\text{—Hg}$ , а для щелочной среды — окисно-ртутный электрод  $\text{HgO—Hg}$ . Во избежание возникновения диффузионных и термодиффузионных потенциалов электрод сравнения содержал тот же раствор, что и поляризационная ячейка и имел ту же температуру.

Измерения потенциалов катодов производились при температурах 0, 20, 40 и 60°C в атмосфере чистого кислорода, поступающего из электролизера при давлении 1 атм.

Для проверки воспроизводимости каждый опыт повторялся не менее трех раз. При совпадении результатов использовался результат первого измерения. В щелочной среде наблюдалась лучшая воспроизводимость, чем в кислой. Растворы готовились на дважды перегнанной воде из химически чистых препаратов. Опыты были произведены без перемешивания жидкости.

### Результаты опытов

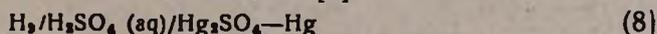
Перенапряжение катодного восстановления кислорода определяется уравнением

$$\eta = \varphi_0 - \varphi_k, \quad (7)$$

где  $\varphi_0$  — потенциал равновесного кислородного электрода в данном растворе по отношению к реакциям (3) или (6), а  $\varphi_k$  — потенциал катода.

Вышеприведенное определение перенапряжения относится к идеальному случаю, когда скорость электродного процесса целиком зависит от скорости электрохимической реакции. Его можно распространить на случай, когда у электрода наблюдается концентрационная поляризация.

Для вычисления значений перенапряжения катодного восстановления кислорода из результатов измерений в растворе 1,0158 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  были использованы данные по э. д. с. цепи [8]



в сочетании с термодинамическими данными [9] для реакции



Для вычисления значений перенапряжения в растворе 1 н. NaOH использованы э. д. с. цепи



которые были определены из термодинамических данных [9] для реакции



Зависимость перенапряжения от логарифма плотности тока при разных температурах показана на рисунке 2 для кислой среды и на рисунке 3 для щелочной среды.

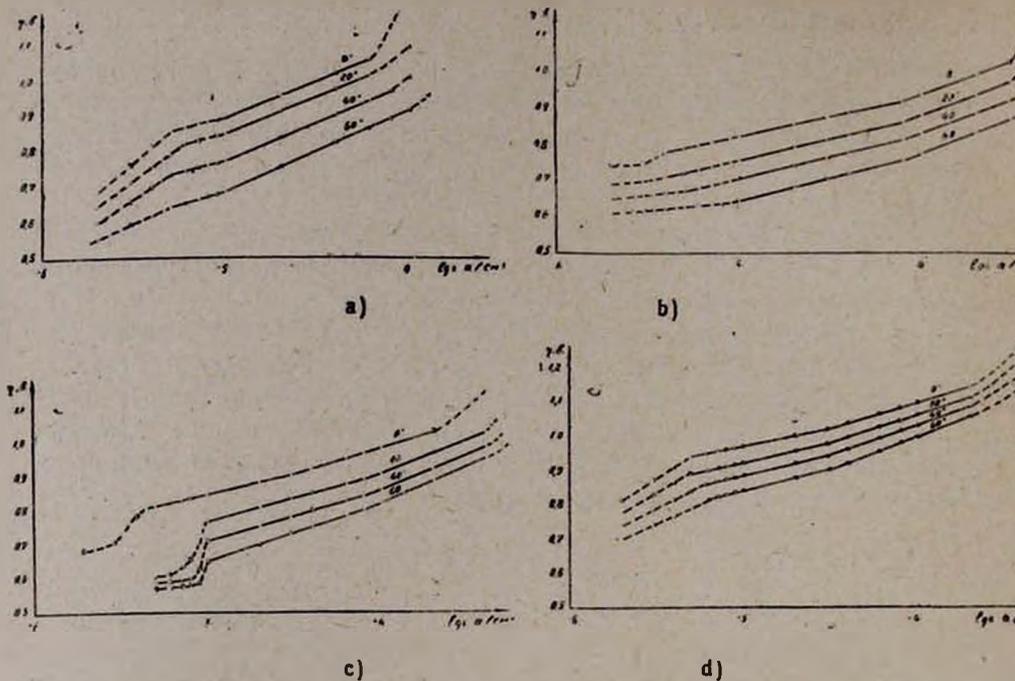


Рис. 2. Зависимость перенапряжения катодного восстановления кислорода от логарифма плотности тока в растворе 1,0158 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при разных температурах: а) ртуть, б) платина, в) золото и д) серебро.

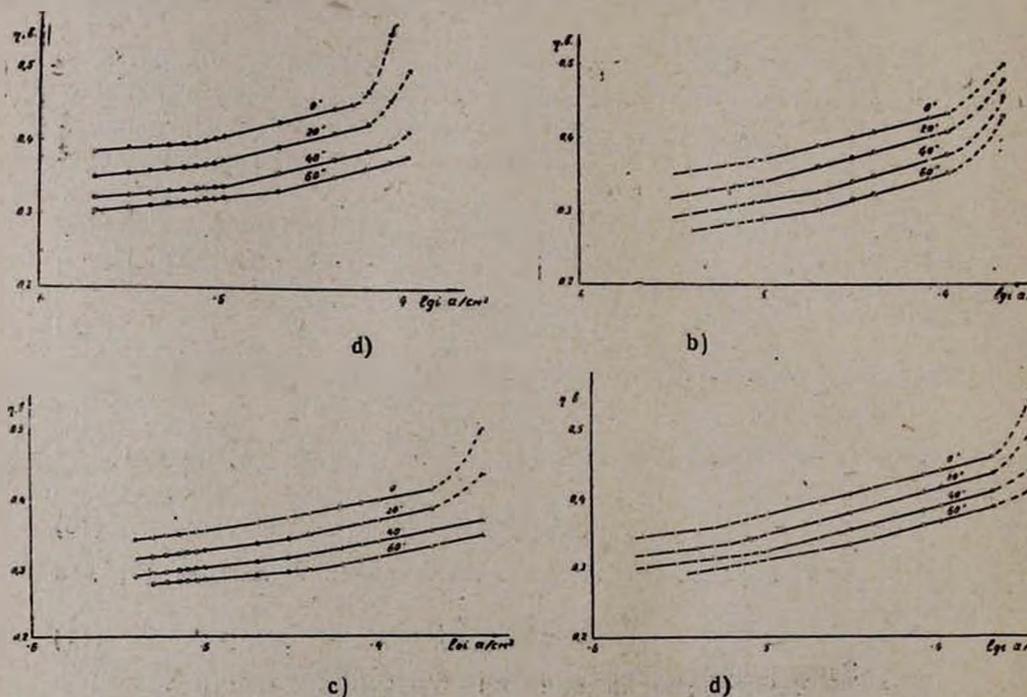


Рис. 3. Зависимость перенапряжения катодного восстановления кислорода от логарифма плотности тока в растворе 1 н.  $\text{NaOH}$  при разных температурах: а) ртуть, б) платина, в) золото и д) серебро.

Графики показывают, что зависимость содержит в основном два участка, в каждом из которых выполняется уравнение Тафеля

$$\eta = a + b \lg i, \quad (12)$$

где  $i$  — плотность тока,  $a$  и  $b$  постоянные; при  $i = 1^a / \text{см}^2$   $a = \eta$ .

В кислой среде первый участок начинается при  $i \cong 5 \cdot 10^{-6} \text{ а/см}^2$ , а второй — при  $i \cong 5 \cdot 10^{-5} \text{ а/см}^2$ . В щелочной среде первый участок начинается при  $i \cong 2 \cdot 10^{-6} \text{ а/см}^2$ , а второй — при  $i \cong 2 \cdot 10^{-5} \text{ а/см}^2$ . Можно принять [1, 5, 6, 12], что первый участок кривой  $\eta$ ,  $\lg i$  отвечает восстановлению кислорода в перекись водорода, т. е. реакциям (1) или (4), а второй участок — дополнительному протеканию одной из реакций восстановления перекиси водорода в воду, т. е. реакциям (2) или (5).

В таблицах 1 и 2 даны значения  $a$ .

Таблица 1

Постоянная  $a$ , первый участок.

Электроды	1,015 н. $\text{H}_2\text{SO}_4$				1 н. $\text{NaOH}$			
	0°	20°	40°	60°	0°	20°	40°	60°
ртуть	1,500	1,475	1,450	1,425	0,530	0,525	0,520	0,515
платина	1,455	1,430	1,400	1,370	0,475	0,470	0,465	0,460
золото	1,400	1,370	1,340	1,320	0,550	0,540	0,535	0,530
серебро	1,500	1,470	1,440	1,420	0,550	0,540	0,535	0,530

Таблица 2

Постоянная  $a$ , второй участок

Электроды	1,0158 н. $\text{H}_2\text{SO}_4$				1 н. $\text{NaOH}$			
	0°	20°	40°	60°	0°	20°	40°	60°
ртуть	1,890	1,87	1,850	1,830	0,700	0,675	0,650	0,630
платина	1,650	1,630	1,615	1,600	0,685	0,660	0,640	0,620
золото	1,670	1,650	1,630	1,615	0,700	0,675	0,650	0,630
серебро	1,720	1,715	1,710	1,700	0,700	0,675	0,650	0,630

Из таблиц 1 и 2 видно, что  $a$  с ростом температуры падает, однако проверенных методов подсчета значений  $a$  для разных температур в настоящее время нет.

В таблицах 3—6 даны значения величины  $b = \left( \frac{d\eta}{d \lg i} \right)_T$  а также

$$\gamma = \frac{2,303RT}{bF}, \quad (13)$$

где  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура,  $F$  — число Фарадея.

\* Кроме вышеуказанных участков, у ртутного и серебряного электродов, начиная с плотности тока  $i = 2 \cdot 10^{-6} \text{ а/см}^2$  до  $i = 5 \cdot 10^{-6} \text{ а/см}^2$ , наблюдается еще один участок, где уравнения Тафеля также выполняются (см. рис. 3) и для которых константа  $b$  при 20° примерно равна 0,25—0,30.

Таблица 3

Постоянные  $b$  и  $\gamma$ , первый участок, 1,0158 н.  $H_2SO_4$ .

Электроды	0		20'		40'		1,0'	
	$b$	$\gamma$	$b$	$\gamma$	$b$	$\gamma$	$b$	$\gamma$
ртуть	0,110	0,49	0,120	0,48	0,130	0,47	0,140	0,47
платина	0,110	0,49	0,120	0,48	0,130	0,47	0,140	0,47
золото	0,105	0,51	0,115	0,50	0,123	0,50	0,130	0,50
серебро	0,105	0,51	0,115	0,50	0,123	0,50	0,130	0,50

Таблица 4

Постоянные  $b$  и  $\gamma$ , первый участок, 1 н.  $NaOH$ .

Электроды	0°		20°		40°		60°	
	$b$	$\gamma$	$b$	$\gamma$	$b$	$\gamma$	$b$	$\gamma$
ртуть	0,027	2,00	0,030	1,93	0,035	1,80	0,037	1,78
платина	0,027	2,00	0,030	1,93	0,033	1,88	0,035	1,88
золото	0,029	1,86	0,032	1,81	0,035	1,80	0,037	1,78
серебро	0,029	1,86	0,032	1,81	0,035	1,80	0,037	1,78

Таблица 5

Постоянные  $b$  и  $\gamma$ , второй участок, 1,0158 н.  $H_2SO_4$ .

Электроды	0'		20'		40'		50'	
	$b$	$\gamma$	$b$	$\gamma$	$b$	$\gamma$	$b$	$\gamma$
ртуть	0,210	0,26	0,215	0,26	0,220	0,28	0,230	0,28
платина	0,170	0,31	0,190	0,30	0,210	0,30	0,220	0,30
золото	0,180	0,30	0,185	0,31	0,195	0,31	0,210	0,31
серебро	1,160	0,33	0,170	0,34	0,185	0,33	0,200	0,33

Таблица 6

Постоянные  $b$  и  $\gamma$ , второй участок, 1 н.  $NaOH$ .

Электроды	0°		20°		40°		60°	
	$b$	$\gamma$	$b$	$\gamma$	$b$	$\gamma$	$b$	$\gamma$
ртуть	0,060	0,90	0,065	0,90	0,069	0,91	0,070	0,94
платина	0,060	0,90	0,063	0,92	0,066	0,93	0,070	0,94
золото	0,060	0,90	0,065	0,90	0,070	0,89	0,075	0,88
серебро	0,060	0,90	0,065	0,90	0,070	0,89	0,075	0,88

Из таблиц 3—6 видно, что величины  $\gamma$  в пределах точности измерений не зависят от температуры. Для первого участка в кислой среде  $\gamma$  близка к 0,5; в щелочной среде наклон кривых значительно меньше и  $\gamma$  близка к 2.

Для второго участка наклон кривых примерно в два раза больше, чем для первого участка; для кислой среды  $\gamma$  близка к 0,25, а для щелочной среды—к 1.

### Обсуждение результатов

Полученные результаты позволяют сделать некоторые выводы о механизме катодного восстановления кислорода.

При изучении кинетики процесса для первого участка кривых  $\eta$ ,  $\lg i$  наблюдается различие кинетических закономерностей в кислых и в щелочных растворах.

В кислых растворах коэффициент переноса электродного процесса  $\alpha = \gamma = 0,5$  приводит к предположению, что замедленной является стадия присоединения электрона к молекуле кислорода [3,7]



с последующим присоединением ионов водорода и второго электрона, в результате чего образуется молекула  $\text{H}_2\text{O}_2$ , т. е. имеет место реакция (1). Тогда скорость реакции катодного восстановления кислорода выразится уравнением

$$i = k [\text{O}_2] e^{-\frac{\gamma k F}{2RT}} \quad (14)$$

где  $k$ —постоянная, а  $[\text{O}_2]$  концентрация растворенного кислорода вблизи поверхности электрода [12].

Значение  $\gamma = 2$  в щелочном растворе отвечает наклонам кривых, которые должны наблюдаться, если потенциал электрода является равновесным по отношению к реакции (4), а плотность тока отвечает скорости диффузии  $\text{H}_2\text{O}_2$  от электрода.

Потенциал электрода, на котором протекает реакция (4), можно выразить уравнением

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{[\text{H}_2\text{O}_2][\text{OH}^-]^2} \quad (15)$$

Согласно диффузионной кинетике, концентрация перекиси водорода  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  выражается формулой

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{i\delta}{2FD} \quad (16)$$

где  $\delta$ —толщина диффузионного слоя,  $i$ —плотность тока,  $D$ —коэффициент диффузии,  $F$ —число Фарадея.

Подставляя значение  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  из уравнения (4) в уравнение (3) при постоянном значении  $\delta$ ,  $i$ ,  $D$ , после преобразования можно придать ему следующий вид:

$$\varphi = \text{Const} - \frac{RT}{2F} \ln i; \quad (17)$$

тогда перенапряжение будет выражено формулой

$$\eta = a + \frac{RT}{2F} \ln i \quad (18)$$

Отсюда видно, что первый участок кривых в щелочной среде действительно удовлетворяет уравнению Тафеля, где  $\gamma = 2$  показывает количество электронов, участвующих в реакции при восстановлении кислорода. Аналогичные данные на капельном ртутном электроде получены для ртути [5,7]. Они показали, что в достаточно концентрированных щелочных растворах кислород на ртути находится в равновесии с ионами  $\text{HO}_2^-$ . Наблюдаемые в этом случае поляризационные явления обусловлены в основном концентрационной поляризацией. Это означает, что в указанных условиях процесс весьма бли-

зок к обратимому и что при прохождении тока равновесие системы  $O_2/H_2O_2$  почти не нарушается. Тогда потенциал восстановления кислорода на ртути в щелочном растворе выразится уравнением

$$\varphi_k = \text{Const} + \frac{RT}{2F} \ln [O_2] - \frac{RT}{2F} \ln [OH^-] - \frac{RT}{2F} \ln i \quad (19)$$

Это уравнение несколько отличается от выведенного Красильщико-вым уравнения [3,4] для катодного восстановления кислорода на серебре в щелочном растворе:

$$\varphi_k = \text{Const} + \frac{2}{3} \frac{RT}{F} \ln [O_2] - \frac{2}{3} \frac{RT}{F} \ln [OH^-] - \frac{2}{3} \frac{RT}{F} \ln i \quad (20)$$

При сопоставлении механизма катодного восстановления кислорода на ртути с механизмом его восстановления на серебре, а также на золоте, прежде всего следует отметить, что для кислых растворов наши данные хорошо согласуются с данными Красильщикова, Богацкого и Яблоковой [3,7], а для щелочных растворов — с данными Богацкого и Мотова [5, 7]. Катодное восстановление кислорода на втором участке поляризационных кривых  $\eta$ ,  $\lg i$  изучено сравнительно мало.

В кислых растворах этой стадией является восстановление перекиси водорода в воду, т. е. реакция (2). Характерной особенностью этой стадии является небольшая величина коэффициента переноса электродного процесса  $\alpha = \gamma = 0,25$ , что согласуется с данными Богацкого и Яблоковой [7].

В щелочных растворах соответствующей стадии отвечает реакция (5), для которой  $\alpha = \gamma = 1$ .

Отсюда видно, что на втором участке кривых катодное восстановление кислорода в кислых и щелочных растворах имеет различные кинетические закономерности.

Реальная энергия активации электрохимического процесса определяется [10, 11] уравнением:

$$\left( \frac{\partial \ln i}{\partial T} \right)_{\eta} = \frac{A}{RT^2} \quad (21)$$

Оно формально приложимо при всех условиях, включая и участок кривой, где перенапряжение обусловлено концентрационной поляризацией и разностью равновесных потенциалов, отвечающих реакциям (4) и (6), т. е. первый участок в щелочной среде.

Опытные данные описываются уравнением Тафеля

$$\eta = a + \frac{RT}{\gamma F} \ln i \quad (22)$$

с независимой от температуры величиной  $\gamma$ .

Из уравнения (22) получаем:

$$\left( \frac{\partial \ln i}{\partial T} \right)_{\eta} = \frac{\gamma F \left( a - T \frac{da}{dT} \right) - \gamma F \eta}{RT^2} \quad (23)$$

Сравнивая уравнения (23) и (21) находим, что

$$A = A_0 - \gamma F \eta, \quad (24)$$

где  $A_0$  — реальная энергия активация при  $\eta = 0$  и выражается уравнением

$$A_0 = \gamma F \left( a - T \frac{da}{dT} \right) \quad (25)$$

Так как  $T \frac{da}{dT} = \frac{da}{d \ln T}$ , то последнее уравнение принимает следующий вид

$$A_0 = \gamma F \left( a - \frac{da}{d \ln T} \right) \quad (26)$$

Графики, показывающие зависимость опытных величин  $a$  от  $\ln T$ , представляют собой прямые линии, наклон которых определяет  $\frac{da}{d \ln T}$ .

На рисунке 4 для иллюстрации приведена одна из этих кривых.

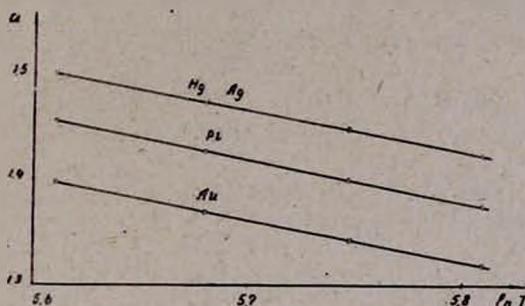


Рис. 4. Зависимость  $a$  от  $\ln T$  для первого участка кривых  $\eta$ , 1г1 ртутного электрода в растворе 1,0158 н,  $H_2SO_4$

Вычисленные по уравнению (26) величины  $A_0$  для процесса, отвечающего первому участку, приведены в таблице 7. Там же даны величины для плотности тока  $i = 1 \cdot 10^{-5}$  а/см<sup>2</sup> при 20°, полученные с помощью уравнения (24).

Аналогичные данные для процесса, отвечающего второму участку, приведены в таблице 8.

Значения  $A$  в ней рассчитаны для плотности тока  $i = 1 \cdot 10^{-4}$  а/см<sup>2</sup> и 20°.

Таблица 7  
Энергия активации, кал/моль, первый участок.

Электроды	1,0158 н. $H_2S_4O_4$		1 н. $NaOH$	
	$A_0$	$A$	$A_0$	$A$
ртуть	20500	11300	25800	10200
платина	20000	11700	24800	10500
золото	20400	11700	24900	10600
серебро	21700	11100	25030	10700

Таблица 8

Энергия активации, кал/моль, второй участок.

Электроды	1,0158 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		1 н. NaOH	
	A <sub>0</sub>	A	A <sub>0</sub>	A
ртуть	13000	6800	20300	12500
платина	13100	6900	20300	12200
золото	13500	7000	20900	12400
серебро	13800	6500	20500	12200

Величины A для первого участка, а также для второго участка кривых  $\eta$ ,  $\lg i$  различных металлов близки между собой.

Интегрирование уравнения (21) дает:

$$i = B e^{-\frac{A}{RT}} \quad (27)$$

где B — предэкспоненциальный множитель, численно равный такой плотности тока, при которой реальная энергия активации равняется нулю. Из уравнения (27) получим

$$\lg B = \lg i + \frac{A}{2,303 RT} \quad (28)$$

С помощью уравнения (28) и данных таблиц 7 и 8 были вычислены значения B, которые приведены в таблице 9.

Таблица 9

Предэкспоненциальный множитель B, а/см<sup>2</sup>.

Электроды	Первый участок		Второй участок	
	1,0158 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 н. NaOH	1,0158 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 н. NaOH
ртуть	3,10 <sup>3</sup>	4,10 <sup>3</sup>	12	2,10 <sup>3</sup>
платина	5,10 <sup>3</sup>	7,10 <sup>3</sup>	14	1,10 <sup>3</sup>
золото	5,10 <sup>3</sup>	7,10 <sup>3</sup>	17	2,10 <sup>3</sup>
серебро	2,10 <sup>3</sup>	9,10 <sup>3</sup>	10	1,10 <sup>3</sup>

Из таблицы 9 видно, что порядок величин предэкспоненциального множителя для различных металлов в данной среде почти одинаков как в случае первого, так и в случае второго участков кривых  $\eta$ ,  $\lg i$ .

В заключение считаю своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность профессорам Б. Н. Кабанову и М. И. Темкину за ряд весьма ценных указаний при выполнении настоящей работы.

### В ы в о д ы

1. Исследовано перенапряжение катодного восстановления кислорода на ртути, платине, золоте и серебре в кислом и щелочном растворах при 0, 20, 40 и 60°.

2. Полученные графики зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока в основном содержат по два линейных участ-

ка, отвечающих уравнению Тафеля, с различными значениями постоянных  $a$  и  $b$ . Можно принять, что первый участок отвечает образованию перекиси водорода, второй — образованию воды.

3. Значения  $\gamma$  показывают, что первый участок в щелочной среде отвечает концентрационной поляризации; в других случаях по-видимому имеет место электрохимическая поляризация.

4. Из опытных данных вычислены значения реальной энергии активации  $A$  катодного восстановления кислорода и соответствующие предэкспоненциальные множители  $B$ . Величины  $A$  и  $B$  мало зависят от природы катода.

Ереванский политехнический институт

им. К. Маркса

Кафедра физики

Поступило 25 IV 1958

## Ս. Հ. Հակոբյան

### ԹԹՎԱԾՆԻ ԿԱԹՈԴԱՅԻՆ ՎԵՐԱԿԱՆԳՄԱՆ ԳԵՐԼԱՐՈՒՄԸ ԵՎ ՀԱՄԱՊԱՏԱՍԽԱՆ ԷԼԵԿՏՐՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ԱԿՏԻՎԱՑՄԱՆ ԷՆԵՐԳԻԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Զնալած թթվածնի կաթոդային վերականգնման ուսումնասիրության զբաղվել են բազմաթիվ հետազոտողներ, բայց մինչև այժմ էլ այդ կարևոր պրոցեսի մեխանիզմը լրիվ չի պարզված:

Տարբեր ջերմաստիճաններում սնդիկե, պլատինե, ոսկե և արծաթե էլեկտրոդների վրա թթվածնի կաթոդային վերականգնման գերլարման ուսումնասիրության մենք նպատակ ենք ունեցել պարզել այդ պրոցեսի մեխանիզմը և հաշվել ակտիվացման էներգիաների ու նախաէքսպոնենցիալ բազմապատկիչների մեծությունները: Էլեկտրոդների պոտենցիալները չափելիս օգտվել ենք կոմպենսացիոն մեթոդով, բարձր դիմադրություն ունեցող ՍՍՏ-1 տիպի պոտենցիոմետրով:

Զափուհները կատարվել են  $H_2SO_4$  1,0158-ն և  $NaOH$ -ի շրջին նորմալ լուծույթում, մաքուր թթվածնի միջավայրում 1 մթ. ճնշման տակ՝ 0, 20, 40°, 60°C ջերմաստիճաններում: Թթվային միջավայրում համեմատության համար որպես էլեկտրոդ վերցվել է  $Hg_2SO_4-Hg$ , իսկ հիմնային միջավայրի համար՝  $HgO-Hg$ : Դիֆուզիոն-թերմոդիֆուզիոն պոտենցիալներից խուսափելու համար թե՛ այդ էլեկտրոդը և թե՛ բեռացող սխեման պարունակում էին նույն լուծույթը և պահվում էին միևնույն ջերմաստիճանում:

Պ, 1ց կորերի առաջին հատվածներում, թթվային միջավայրի համար տեղի ունեն (1) կամ (4), իսկ կորերի երկրորդ հատվածում՝ (2) կամ (5) ռեակցիաները:

3—6 աղյուսակներում տարբեր ջերմաստիճաններում  $b$ -ի և  $\gamma$ -ի արժեքները ցույց են տալիս, որ կախումը  $\eta$ , 1ց կորերի առաջին հատվածի համար թթվային միջավայրում  $\gamma$ -ն մոտ է 0,5-ի, հիմնային միջավայրում՝ 2-ի: Երկրորդ հատվածների համար թթվային միջավայրում այն մոտ է 0,25-ի, իսկ հիմնային միջավայրում՝ 1-ի:

$\gamma = 2$  համապատասխանում է հիմնային միջավայրի համար  $\eta$ , իցի կորերի առաջին հատվածի այնպիսի թեքությունը, որի դեպքում էլեկտրոդի պոտենցիալը հավասարակշռության մեջ է գտնվում (4) ռեակցիայի նկատմամբ և այդ ժամանակ հոսանքի խտությունը որոշվում է  $H_2O_2$  դիֆուզիայի արագությունը: Այդպիսի երևույթ դիտվում է կոնցենտրացիոն ռեևոացման ժամանակ, որտեղ  $\gamma$  ցույց է տալիս տվյալ վերականգնման ռեակցիային մասնակցած էլեկտրոնների թիվը: Կորերի մնացած մասերում, հավանաբար տեղի ունի էլեկտրաքիմիական ռեևոացումը, ընդ որում  $\gamma = \alpha$ , որտեղ  $\alpha$  էլեկտրոդային պրոցեսի փոխանցման գործակիցն է: Որոշակիորեն կարելի է ասել, որ կորերի առաջին հատվածում թթվային միջավայրի համար տեղի ունի  $O_2 + e^- = O_2^-$  ստադիան, որի դեպքում  $\gamma = \alpha = 0,5$ : 7 և 8 աղյուսակներում բերված են ռեևոացման ակտիվացման էներգիաների մեծությունները  $20^\circ C$   $\lambda = 1 \cdot 10^{-5}$  ա/սմ<sup>2</sup>, կորի առաջին և  $\lambda = 1 \cdot 10^{-4}$  ա/սմ<sup>2</sup> կորերի երկրորդ հատվածների համար:

$A_0$  հաշվելիս օգտվել ենք (35) հավասարումից, որտեղ  $\frac{da}{d \ln T}$  որոշվել է փորձի տվյալների հիման վրա որպես  $a$  և  $\ln T$  կախումն արաահայտող ուղղի թեքություն:

Վերը նշված աղյուսակներից երևում է, որ տվյալ միջավայրում տարբեր մետաղների ակտիվացման էներգիաները  $A$  բավականաչափ մոտ են միմիանց:

$B$  նախաէկսպոնենցիալ բազմապատկիչների արժեքները հաշված են (28) բանաձևով (աղյուսակ 9). նրանք տարբեր մետաղների համար նույն կարգի մեծություն են: Դրանից կարելի է եզրակացնել, որ  $A$  և  $B$  մեծությունների արժեքները մետաղի բնույթից համարյա կախում չունեն:

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Гейровский, Полярнографический метод. ОНТИ, Москва, 1937.
2. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполаризацией. АН СССР, Москва—Ленинград, 1947; А. Н. Фрумкин, Усп. хим. 18, 9 (1949); Б. Н. Кабанов, ЖФХ 22, 53 (1948); Э. А. Иофа, Я. Б. Шимшелович, Е. Ш. Андреева. ЖФХ 23, 828 (1949).
3. А. И. Красильщиков, ЖФХ 23, 332 (1949).
4. А. И. Красильщиков, Труды совещания по электрохимии. АН СССР, Москва—Ленинград, 1953, стр. 71.
5. В. С. Багоцкий, Д. Л. Мотов, ДАН СССР 71, 501 (1950).
6. В. С. Багоцкий, И. Е. Яблокова, ЖФХ 11, 1663 (1953).
7. В. С. Багоцкий, И. Е. Яблокова, ДАН СССР 85, 599 (1952).
8. U. Harned, W. Hamer, J. Am. Chem. Soc. 57, 31 (1935).
9. В. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. ИЛ, Москва, 1954.
10. М. И. Темкин, ЖФХ 22, 1081 (1948).
11. М. И. Темкин, Труды совещания по электрохимии. АН СССР, Москва—Ленинград, 1953, стр. 18.
12. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, Э. И. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов. МГУ, Москва, 1952.
13. П. Делахей, Новые приборы и методы в электрохимии. ИЛ. Москва, 1957.