

УДК 544.654:546.11

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ ВОДОРОДА НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ ПРИ НАЛОЖЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ И АКТИВАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ.

© 2003 Э.А.Стезерянский*, В.С.Кублановский*

Методами поляризационных кривых и численных расчетов изучена реакция восстановления ионов водорода из небуферных растворов на гладком платиновом электроде. Восстановление H_3O^+ при наложении концентрационной и активационной поляризации протекает в ограниченном интервале концентраций кислых растворов - при pH от 2 до 4. В более кислых растворах ($\text{pH} < 2$) предельный ток восстановления H_3O^+ не достигается вследствие значительной интенсификации массопереноса, обусловленной газовыделением. В электролитах с $\text{pH} > 4$ ионы H_3O^+ расходуются при восстановлении молекулярного кислорода.

Реакция катодного выделения водорода, вероятно, одна из наиболее исследованных реакций в электрохимии. Механизм сложной, двухэлектронной реакции восстановления ионов водорода на неактивированном гладком платиновом электроде включает стадию переноса электрона. Образующиеся ад-атомы водорода $\text{H}_{\text{адс}}$ удаляются с поверхности через замедленную стадию электрохимической десорбции [1, с.364]. Предметом многочисленных исследований также являлись концентрационные изменения кислотности в приэлектродном слое в процессе электролиза [2]. Тем не менее, влияние сочетания разных факторов (ионного состава, концентраций электролита, заряда ионов, температуры) на реакцию восстановления ионов водорода при наложении концентрационной и активационной поляризации не всегда очевидно.

Целью работы является изучение условий появления предельного тока восстановления ионов водорода на платиновом электроде в растворах, не содержащих буферных веществ - 0,5 моль· l^{-1} растворе перхлората натрия.

Методика эксперимента

Поляризационные кривые при скорости развертки потенциала 2 мВ· s^{-1} получали на вращающемся дисковом электроде с использованием вольтамперометрической системы СВА-1БМ. Скорость вращения электрода составляла 100,5 s^{-1} . Поляризационные кривые регистрировали на самопишущем потенциометре Н307. Омические потери напряжения определяли коммутаторным методом с периодическим прерыванием тока.

Эксперименты проводили в стеклянной ячайке с разделенными кранами катодным и анодными пространствами в интервале температур 288 – 343К. Точность поддержания температуры $\pm 0,5\text{K}$. В качестве электрода сравнения применяли хлорсеребрянный электрод с насыщенным раствором NaCl , вспомогательные электроды - платиновые. Рабочий раствор содержал 0,5 моль· l^{-1} перхлората натрия в качестве фона. Необходимое значение кислотности – pH 3,3 создавали добавлением хлорной кислоты или гидроксида натрия. Квалификация реактивов "х.ч.". Раствор перхлората натрия квалификации "ч.д.а." подвергали очистке активированным углем и многочасовым предэлектролизом.

Поляризационные кривые снимали на платиновом дисковом электроде диаметром 5,1 мм, который полировали порошком оксида алюминия, обезжиривали пастой из гидроксидов кальция и магния, промывали в воде и электролите. После помещения в ячайку с рабочим раствором электрод поляризовали в интервале потенциалов $-0,7 < E < +0,7$ В (х.с.э.) (3 цикла, $v = 20 \text{ мВ}\cdot\text{s}^{-1}$). Перед каждым измерением растворы катодного и анодных пространств смешивали и продували аргоном. Это обеспечивало постоянное значение pH раствора и воспроизводимость результатов.

* Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Результаты и обсуждение

Поляризационные кривые катодного выделения водорода на платиновом вращающемся дисковом электроде, полученные при разных температурах, приведены на рис.1а.

В интервале потенциалов $-0,4 > E > -0,9$ В на кривых наблюдаются предельные токи восстановления ионов водорода. При увеличении катодной поляризации дальнейший рост тока обусловлен разрядом молекул воды. Считается, что эти предельные токи имеют диффузионную природу [3]. Предельный диффузионный ток вращающегося дискового электрода равен [4]

$$i_{np} = 0,62nFD^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}C. \quad (1)$$

Коэффициент диффузии D и кинематическая вязкость v зависят от температуры -

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \text{ и } v = v_0 \exp\left(\frac{W}{RT}\right), \text{ где } D_0 \text{ и } v_0 - \text{предэкспоненциальные константы, } E_d$$

и W - энергии активации диффузии и вязкого течения соответственно. Величины E_d и W для водных растворов электролитов равны [5]. Уравнение, связывающее температурную зависимость логарифмов предельных токов с E_d [6],

$$\frac{\partial \ln i_{np}}{\partial (1/T)} = -\frac{5}{6} \frac{E_d}{R} \quad (2)$$

получено при логарифмировании и дифференцировании зависимости (1). Значение энергии активации диффузии ионов H_3O^+ E_d , рассчитанное по уравнению (2) из температурной зависимости предельных токов (рис.1б), составляет $10,2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Это значение согласуется с данными [5] ($9 - 11 \text{ кДж/ моль}$) и подтверждает диффузионную природу предельного тока.

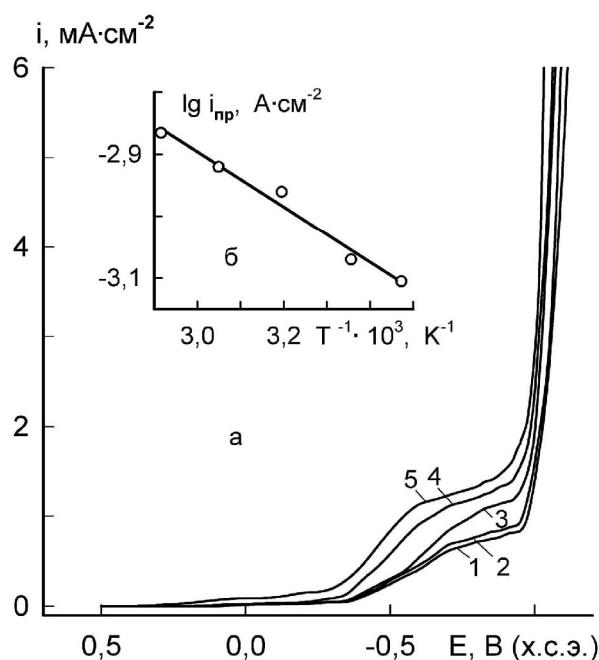


Рис.1. Поляризационные кривые выделения водорода в $0,5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ растворе NaClO_4 , $\text{pH } 3,3$ на вращающемся дисковом электроде ($\omega = 100,5 \text{ с}^{-1}$). Температура электролита, К: 1 - 288, 2 - 298, 3 - 313, 4 - 328, 5 - 343 (а); зависимость логарифмов предельного тока от обратной температуры (б).

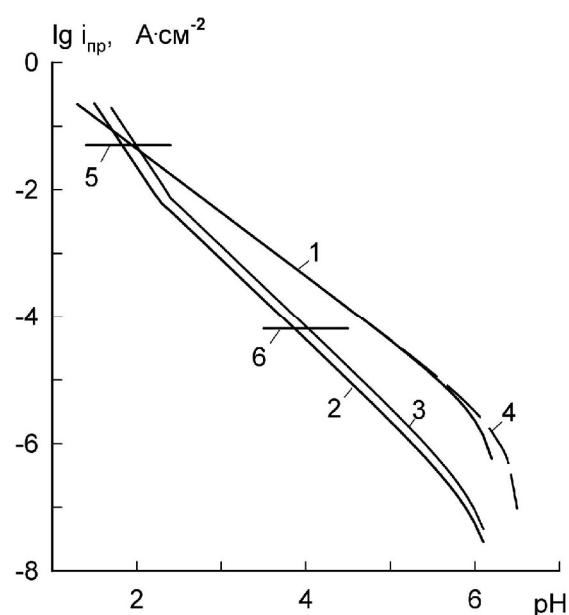


Рис.2. Зависимости предельного тока восстановления ионов водорода от pH раствора для вынужденной (1,4), естественной конвекции (2,3) и плотности тока смены режима массопереноса (5) и восстановления кислорода (6).

Изменение концентраций компонентов раствора, участвующих в фараадеевских реакциях, наблюдается в основном в области, непосредственно примыкающей к поверхности электрода, что осложняет прямые экспериментальные измерения поверхностных (приэлектродных) концентраций. Величины поверхностных концентраций компонентов возможно рассчитать. Общие принципы таких расчетов изложены в [7], а подробное изложение особенностей расчетов изменения кислотности приэлектродного слоя при восстановлении ионов водорода в небуферных водных растворах в [2].

Исследуемая электрохимическая система - 0,5 моль·л⁻¹ раствор перхлората натрия - состоит из ионов H⁺, OH⁻, Na⁺, ClO₄⁻ и молекул растворителя - H₂O. Процессы массопереноса, происходящие в этой системе при протекании тока, где единственным катодным процессом является реакция выделения водорода, можно описать системой дифференциальных уравнений

$$D_H \frac{\partial C_H}{\partial x} - D_{OH} \frac{\partial C_{OH}}{\partial x} + \frac{F}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x} (D_H C_H - D_{OH} C_{OH}) = \frac{i_{H_2}}{F} \quad (3)$$

$$D_{Na} \frac{\partial C_{Na}}{\partial x} + D_{Na} C_{Na} \frac{F}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial X} = 0 \quad (4)$$

$$D_{ClO_4} \frac{\partial C_{ClO_4}}{\partial x} - D_{ClO_4} C_{ClO_4} \frac{F}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial X} = 0 \quad (5)$$

$$C_H + C_{Na} = C_{OH} + C_{ClO_4} \quad (6)$$

$$a_H \cdot a_{OH} = K \quad (7)$$

В уравнениях (3) - (7) заряды ионов для простоты не приводятся, **C** - равновесные концентрации, **D** - коэффициенты диффузии соответствующих компонентов, ϕ - потенциал на расстоянии **x** от поверхности электрода, **F** - число Фарадея, **R** - универсальная газовая постоянная, **T** - температура по Кельвину. Уравнения (3) - (5) - уравнения материального баланса каждого компонента, выраженные через потоки диффузии и электромиграции, (6) - уравнение электронейтральности, (7) - закон действующих масс в виде ионного произведения воды (**K** - ионное произведение воды). Решение этой системы уравнений относительно концентраций компонентов и потенциала в точке с координатой **x** позволяет определить их равновесные значения вблизи поверхности электрода при протекании тока i_{H_2} . Аналитическое решение этой системы уравнений при граничных условиях ($C_H|_{x=0} = C_0$, $(C_H)|_{x=0} = C_s$, где C_0 - равновесная концентрация ионов водорода в объеме раствора, C_s - приэлектродная концентрация, δ - толщина диффузационного слоя), дано в [2]

$$\frac{\delta}{F} i = 2(C_0 - C_s) \left(D_H + \frac{D_{OH} K}{C_0 C_s} \right) + (D_H - D_{OH}) K^{0.5} \ln \frac{(K^{0.5} - C_s)(K^{0.5} + C_0)}{(K^{0.5} + C_s)(K^{0.5} - C_0)} \quad (8)$$

Уравнение (8) позволяет рассчитать значение приэлектродной концентрации ионов водорода C_s при протекании тока i , обусловленного диффузией и миграцией ионов. На зависимости приэлектродной концентрации C_s от i наблюдается точка перегиба [2]. Причиной ее появления, наиболее вероятно, является смена разряжающейся частицы - вместо разряда ионов H₃O⁺ будут преимущественно восстанавливаться молекулы воды. Поэтому в первом приближении можно предположить, что ток в точке перегиба зависимости является предельным током восстановления ионов H₃O⁺. Для определения приповерхностной концентрации C_s в точке перегиба необходимо определить вторую производную уравнения (8). Выражение для второй производной имеет вид

$$\frac{\partial^2 i}{\partial C_s^2} = \frac{4D_{OH}K}{C_s^3} - \frac{4(D_H - D_{OH})KC_s}{(K - C_s)^2} \quad (9)$$

Приравняв (9) к нулю и решив полученное уравнение при условиях $C_s \neq 0$; $C_s \neq K^{0.5}$; $C_s > 0$; $C_s > K^{0.5}$, находим значение приповерхностной концентрации ионов водорода при протекании предельного тока

$$C_s = K^{0.5} \left(\frac{D_{OH} + (D_H D_{OH} - D_{OH}^2)^{0.5}}{2D_{OH} - D_H} \right)^{0.5} \quad (10)$$

Это выражение показывает, что величина C_s для любых объемных концентраций ионов водорода зависит от соотношения значения ионного произведения воды K , величин коэффициентов диффузии ионов водорода D_H и гидроксила D_{OH} . Следует отметить, что вследствие механизма переноса этих ионов, отличающегося от механизма переноса всех других ионов, величины коэффициентов D_H и D_{OH} взаимосвязаны и взаимообусловлены. В первом приближении можно допустить, что в ограниченном диапазоне концентраций ионов H_3O^+ отношение $\frac{D_{OH}}{D_H} = 0.565$, рассчитанное для значений коэффициентов диффузии

в бесконечно разбавленных растворах ($D_H = 9,34 \cdot 10^{-9}$, $D_{OH} = 5,28 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [8]), будет постоянным и независимым от температуры и ионной силы раствора. С учетом этого, величина приповерхностной концентрации H_3O^+ при достижении предельного тока будет равна $C_s = 2,86K0,5$, а зависимость предельного тока восстановления ионов водорода от их объемной концентрации будет описываться выражением

$$\frac{\delta}{F} i_{np} = 2D_H \left(C_0 - 2.86K^{0.5} \right) \left(1 + 0.20K^{0.5}/C_0 \right) - 0.32D_H K^{0.5} \ln \frac{C_0 + K^{0.5}}{C_0 - K^{0.5}} \quad (11)$$

Толщина диффузионного слоя, входящего в уравнение (8), зависит от условий конвективной диффузии. В случае вынужденной конвекции - вращающийся дисковый электрод - значение постоянно [4]. Для неподвижного электрода с естественной конвекцией толщина диффузионного слоя определяется величиной протекающего тока $\delta = \delta_0 \cdot i^{0.2}$ (δ_0 - константа), а в случае выделения пузырей газа - $\delta = \delta_0 \cdot i^{0.5}$ [9]. При восстановлении ионов водорода влияние газовыделения на толщину диффузионного слоя начинает проявляться при плотности тока больше $7 \cdot 10^{-3} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ [10].

Зависимость предельного тока восстановления ионов H_3O^+ от их объемной концентрации, рассчитанные по уравнению (11) для разных условий конвективной диффузии и величин K и D_H , приведены на рис.2. В связи с большим интервалом i_{np} , данные целесообразно представлять в логарифмических координатах. В расчетах использованы значения: $K = 1 \cdot 10^{-14}$ и $2,95 \cdot 10^{-14}$ (для 298 и 313К соответственно)[11], $\delta = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}$ и $D_H = 6,41 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (определенные из экспериментальных данных при 313К (рис.1а), $D_H = 9,34 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [8], $\delta = 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ м}$ при $i = 0,01 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ (для естественной конвекции)). Зависимости предельного тока от pH раствора (рис. 2, кр. 1,4), рассчитанные для вращающегося дискового электрода ($\delta = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}$) при $D_H = 6,41 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и разных значениях $K = 2,95 \cdot 10^{-14}$ (кривая 1) и $1 \cdot 10^{-14}$ (кривая 4) совпадают в диапазоне pH от 1 до 6. Это свидетельствует, что значение ионного произведения воды K мало влияет на величину i_{np} . На зависимостях i_{np} - pH для случая естественной конвекции (рис. 2, кр. 2,3), рассчитанных при $K = 2,95 \cdot 10^{-14}$, $D_H = 6,41 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (кривая 2) и $9,34 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (кривая 3), имеются 2 участка с разными наклонами, что связано с зависимостью δ от плотности тока при выделении водорода. Большее значение D_H приводит к большей величине предельного тока.

Предельный ток (уравнение (11)) является суммой диффузионного и миграционного токов. Для бинарного одно - однозарядного электролита фактор превышения общего тока над диффузионным $\alpha_+ = 1 + z^+ / |z^-|$ равен 2, где z^+ , z^- - заряды ионов [1, с. 77]. Миграционный ток в присутствии фона в C_{z^+} / C_{y^+} раз меньше диффузионного (здесь C_{z^+} и C_{y^+} концентрации разряжающихся катионов и анионов фона соответственно) [12]. Для исследуемого раствора миграционный ток подавлен ($C_H / C_{ClO_4} = 0,01$), поэтому величина экспериментального i_{np} будет в 2 раза меньше рассчитанного значения по уравнению (11).

Массоперенос при восстановлении ионов H_3O^+ зависит от плотности тока, поскольку образование, рост и удаление с поверхности электрода пузырей водорода влияет на условия конвективной диффузии в приповерхностном слое. Диффузионный механизм массопереноса ионов водорода изменяется на более интенсивный, подобный механизму переноса массы в псевдоожженном кипящем слое, при превышении плотности тока $0,05 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ [13]. Более высокая интенсивность массопереноса приводит к выравниванию приповерхностной и объемной концентраций H_3O^+ . Линия, отвечающая плотности тока $0,05 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$

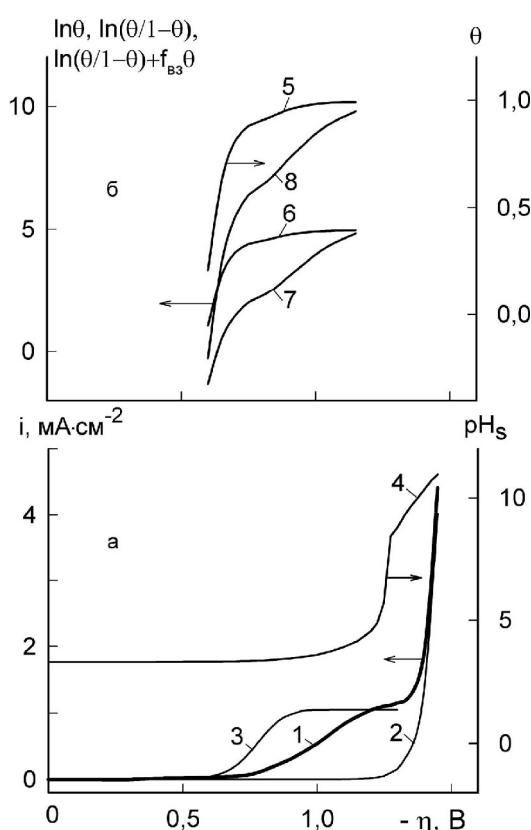


Рис.3 Поляризационные кривые выделения водорода: экспериментальная (1), парциальные - разряда молекул воды (2), восстановления ионов H_3O^+ (3) и зависимости pH_s (4) от перенапряжения (а), зависимости степени заполнения поверхности θ (5) и функций f^θ (6), $\ln\frac{\theta}{1-\theta}$ (7), $\ln\frac{\theta}{1-\theta}+f_{B_3}\theta$ (8) от перенапряжения (б). $T = 313 \text{ K}$, $f = f_{B_3} = 5$.

водорода. pH этого раствора согласно рис.2 (пересечение кривых 2,3 и 6) будет примерно равна 4. Для вращающегося дискового электрода предельный ток восстановления кислорода больше, но значение кислотности раствора будет примерно таким же. Таким образом, предельный ток на поляризационной кривой восстановления ионов водорода из небуферных растворов будет наблюдаться в кислых растворах в ограниченной области концентраций - при pH от 2 до 4.

Кинетические параметры реакции восстановления ионов водорода и молекул воды определяли из анализа поляризационных кривых (рис.1а) в координатах $\eta - \lg \frac{i_{np}}{i_{np} - i}$ и $\eta - \lg i$

соответственно. Для реакции восстановления ионов H_3O^+ при 313K $\lg i_0 = -8.9$; $b = 0.129 \text{ В}$, $\alpha = 0.48$; для реакции восстановления молекул воды $\lg i_0 = -15.8$; $b = 0.107 \text{ В}$, $\alpha = 0.58$. На зависимости pH приэлектродного слоя от перенапряжения (рис.3а, кр.4), рассчитанного по уравнению (8), наблюдается резкое повышение pH_s при достижении предельного тока. Парциальные поляризационные кривые восстановления молекул воды (рис.3а, кр.2) и разряда ионов H_3O^+ (рис. 3а, кр. 3) построены по уравнению

(рис.2, кр.5) при пересечении с зависимостями i_{np} - pH (рис.2, кр. 1-4) позволяет определить объемную концентрацию ионов водорода, при которой еще может наблюдаться предельный ток. Полученные величины pH составляют 1,85 - 2,0 и находятся в соответствии с экспериментальными данными [2], показывающими, что в небуферных растворах с $\text{pH} < 2$ уменьшения кислотности приповерхностного слоя не наблюдается при любой плотности тока. Следовательно, раствор с pH равным 2 будет наиболее концентрированным раствором, в котором может наблюдаться предельный ток восстановления ионов водорода. Нижняя граница концентраций ионов водорода определяется присутствием трудноудаляемой "примеси" - молекулярного кислорода, который начинает восстанавливаться на платиновом электроде по реакции $\text{O}_2 + 4 \text{H}_3\text{O}^+ + 4e \rightarrow 6 \text{H}_2\text{O}$ при более положительном потенциале, чем ионы водорода. Удаление кислорода введением химических реагентов часто неприемлемо из-за изменения состава раствора. Протекание реакции восстановления O_2 уменьшает концентрацию ионов водорода, что в небуферных растворах может привести к значительным изменениям ионного состава приэлектродного слоя [14-16]. Предельная плотность тока восстановления кислорода на стационарном электроде составляет $6 \cdot 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ [17]. В обескислорожденном растворе (продувка аргоном в течение 2 часов) она уменьшается приблизительно в 10 раз. Волна восстановления ионов H_3O^+ отчетлива, если она примерно в 8-10 раз превышает волну восстановления O_2 [14], поэтому для стационарного электрода величину $i = 6 \cdot 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ можно считать значением предельного тока восстановления H_3O^+ в обескислорожденном растворе с низкой концентрацией ионов во-

$$i = i_o \frac{C_s}{C_0} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right) \quad (12)$$

на основании рассчитанных величин концентрации ионов водорода в приповерхностном слое C_s и экспериментальных значений наклонов и токов обмена. Для реакции восстановления молекул воды приэлектродная и объемная концентрации H_2O равны. Большая концентрация фонового электролита 0,5 моль л⁻¹ NaClO₄ позволяет считать значение Ψ' - потенциала постоянным. Рассчитанная поляризационная кривая восстановления ионов водорода (рис.3а, кр. 3) отличается от экспериментальной. Образующиеся атомы H_{адс} адсорбируются на поверхности платины. Поскольку ионы H₃O⁺ разряжаются на свободной части поверхности электрода, отличие поляризационных кривых 1 и 3 (рис. 3а), очевидно, связано с уменьшением свободной поверхности. Это позволяет записать следующее равенство рассчитанного и экспериментального токов

$$i_o \frac{C_s}{C_0} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right) = (1 - \theta) i_o \frac{C_s}{C_0} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta_p\right) \quad (13)$$

и определить степень заполнения поверхности θ

$$\theta = 1 - \exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT} (\eta - \eta_p)\right), \quad (14)$$

где $-\eta$ - экспериментальное и η_p - рассчитанное перенапряжение при одинаковой плотности тока. Изменение θ от перенапряжения приведено на рис.3б, кр.5. Зависимость степени заполнения поверхности θ от объемной концентрации адсорбата Cv (в данном случае, давления водорода p_{H_2}) определяется типом изотермы адсорбции. Потенциал электрода связан с p_{H_2} уравнением Нернста $E = \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2}$, поэтому линейная зависимость от перенапряжения функций $f\theta$ (изотерма Темкина $\exp(f\theta) = BC_V$), $\ln \frac{\theta}{1-\theta}$ (изотерма Ленгмюра $\frac{\theta}{1-\theta} = BC_V$), $\ln \frac{\theta}{1-\theta} + f_{b3}\theta$ (изотерма Фрумкина $\frac{\theta}{1-\theta} \exp(f_{b3}\theta) = BC_V$) позволяет оценить тип изотермы адсорбции. Здесь B - адсорбционный коэффициент, f - коэффициент энергетической неоднородности поверхности, f_{b3} - фактор взаимодействия частиц. Линейная зависимость функции $f\theta$ от перенапряжения (рис. 3б, кр.6) при степенях заполнения поверхности 0,2 < θ < 0,8 позволяет предположить, что адсорбция ад-атомов водорода в интервале перенапряжений -0,6 > η > -0,7 В подчиняется логарифмической изотерме Темкина. При больших перенапряжениях (η < -0,8 В) и степени заполнения поверхности (θ > 0,9) адсорбция ад-атомов H_{адс} может быть описана изотермами Ленгмюра или Фрумкина, так как зависимости функций $\ln \frac{\theta}{1-\theta}$ и $\ln \frac{\theta}{1-\theta} + f_{b3}\theta$ от перенапряжения (рис.1б, кр. 7,8) близки к линейным. Эти данные не позволяют конкретизировать тип изотермы, но показывают, что основной вклад в линеаризацию функций вносит член $\ln \frac{\theta}{1-\theta}$. Линейная зависимость η - $\ln \frac{\theta}{1-\theta}$ свидетельствует, что при данных условиях эксперимента процесс разряда ионов H₃O⁺ контролирует стадия электрохимической десорбции, так как отношение занятой и свободной частей поверхности определяется скоростью удаления ад-атомов водорода (стадия Гейровского).

Заключение

Восстановление ионов водорода из небуферных растворов на гладком платиновом электроде при наложении концентрационной и активационной поляризации протекает в ограниченном интервале концентраций кислых растворов - при pH от 2 до 4. Замедленной электродной стадией является реакция электрохимической десорбции. В более кислых растворах (pH < 2) предельный ток восстановления H₃O⁺ не достигается вследствие значительной интенсификации массопереноса, обусловленной газовыделением. В электролитах с pH больше 4 ионы H₃O⁺ расходуются при восстановлении молекулярного кислорода. Величины предельного тока зависят от концентрации ионов H₃O⁺, условий массопереноса

са, ионного состава электролита. Форма поляризационной кривой восстановления ионов водорода определяется концентрационными затруднениями подвода ионов H_3O^+ и адсорбцией ад-атомов $\text{H}_{\text{адс}}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований МОН Украины, проект 03.07/ 117.

Литература

1. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. М.: Химия, 1988. 400 с.
2. Кублановский В.С., Городыский А.В., Белинский В.Н., Глушак Т.С. Концентрационные изменения в приэлектродных слоях в процессе электролиза. К.: Наук. думка, 1978. 212 с.
3. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1981. 424 с.
4. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959. 699 с.
5. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1979. 592 с.
6. Moller D. Ztschr. phys. Chem. (Leipzig).-1976. V.257. N2. S.289-305.
7. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 856 с.
8. Справочник по электрохимии/ Под ред. А.М.Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.
9. Ibl N., Barrada Y., Trumpler G. Helv. Chim. Acta. 1954. 37. S. 583-597.
10. Кублановский В.С. Макрокинетика разряда комплексных ионов: Дис. докт. хим. наук: Киев. 1981. 416 с
11. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 416 с.
12. Чизмаджев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич М.Р., Чирков Ю.Г. Макрокинетика процессов в пористых средах (Топливные элементы). М.: Наука, 1971. 364 с.
13. Нефедов В.Г. Электрохимия. 1998. т.34. N1. С.22-30.
14. Зелинский А.Г., Бек Р.Ю. Электрохимия. 1986. Т.22. N10. С.1429-1431.
15. Зелинский А.Г., Бек Р.Ю. Электрохимия. 1987. Т.23. N3. С.417-419.
16. Ткаленко М.Д., Кублановский В.С., Ткаленко Д.А., Коломиец А.А. Вестник Харьковского национального университета. 2001. N532. Химия. Вып.7(30). С.149-153.
17. Кукушкина И.А., Жутаева Г.В., Штейнберг Г.В., Багоцкий В.С. Электрохимия. 1976. Т.12. N1. С.38-42.

Поступила в редакцию 6 декабря 2003 г.

Kharkov University Bulletin. 2003. №596. Chemical Series. Issue 10(33). E.A.Stezeryanskii, V.S.Kublanovsky. Reduction of hydrogen ions at a platinum electrode under concentration and activation polarization.

The reaction of hydrogen ion reduction from non-buffer solutions at a smooth platinum electrode has been investigated by the methods of polarization curves and numerical calculations. An equation relating limiting current to hydrogen ion concentration has been derived. The H_3O^+ ion reduction under concentration and activation polarization proceeds in a limited pH range 2 to 4. In more acidic solutions ($\text{pH}<2$) the limiting current of H_3O^+ reduction is not reached owing to a significant mass transfer intensification, caused by gas evolution. The ions H_3O^+ are spent in molecular oxygen reduction in electrolytes with $\text{pH}>4$. The electrochemical desorption retards the electrode stage.