

К СТАТЬЕ О. М. ПОЛТОРАКА «ОБ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РАЗРЯДА ИОНА ВОДОРОДА И ПРОБЛЕМЕ АБСОЛЮТНОГО ПОТЕНЦИАЛА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ»

М. И. Темкин и А. Н. Фрумкин

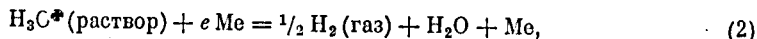
РАВНОВЕСИЕ НА ГРАНИЦЕ ВОДОРОДНЫЙ ЭЛЕКТРОД—РАСТВОР

В своей последней статье [1] О. М. Полторак пытается вновь обосновать положения, выдвинутые им ранее [2], хотя их ошибочность была уже показана [3].

Основным источником ошибок О. М. Полторака в этой статье является уравнение, которое он называет «термодинамическим определением абсолютного потенциала». Согласно О. М. Полтораку

$$\Delta Z_1 = F\varphi_{\text{обр}}, \quad (1)$$

где величина ΔZ_1 относится к процессу



а $\varphi_{\text{обр}}$ обозначает равновесное значение скачка потенциала (гальвани-потенциала) на границе водородный электрод—раствор или абсолютный потенциал обратимого электрода, по терминологии, применяемой О. М. Полтораком (уравнения (10) и (1) его статьи [1], сохранены его обозначения).

В нашей статье [3] выведено уравнение

$$\Delta G = zF\varphi_{\text{равн}} \quad (3)$$

[уравнение (23) этой статьи]. Здесь ΔG изменение химической свободной энергии при электродном процессе ($G = U - TS + pV$); $\varphi_{\text{равн}}$ — равновесное значение скачка потенциала электрод—раствор; z , как ясно указано в статье [3], — число электронов, освобождающихся при электродном процессе.

Для процесса (2) $z = -1$, так как при его протекании связывается 1 электрон. Поскольку Z и G обозначают одну и ту же термодинамическую функцию (если оставить в стороне различие между электрохимическими и химическими величинами, рассматриваемое ниже), уравнение (1) О. М. Полторака содержит ошибку в знаке.

Эту ошибку можно сделать совершенно очевидной. Так как ΔZ_1 относится к процессу (2), то

$$\Delta Z_1 = \Delta Z_1^0 + RT \ln \frac{P_{\text{H}_2}^{1/2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}. \quad (4)$$

Из уравнений (1) и (4) получаем

$$\varphi_{\text{обр}} = \frac{\Delta Z_1^0}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{\text{H}_2}^{1/2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}, \quad (5)$$

т. е. неправильный вид зависимости потенциала водородного электрода от концентрации ионов водорода и давления газообразного водорода.

Правильная зависимость получается при замене уравнения (1) следующим

$$\Delta Z_1 = -F\varphi_{\text{обр}}. \quad (6)$$

Нельзя предположить, что О. М. Полторак пользуется знаком потенциала, противоположным применяемому нами, так как для перенапряжения η он пишет

$$\eta = \varphi_{\text{обр}} - \varphi, \quad (7)$$

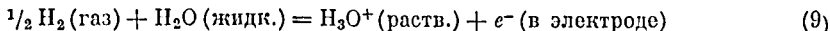
где φ — скачок потенциала на границе электрод—раствор.

Это уравнение совпадает с нашим

$$\eta = \varphi_{\text{равн}} - \varphi \quad (8)$$

(уравнение (25) статьи [3]), а знак η не может вызывать сомнений.

Отметим еще во избежание какой бы то ни было неясности, что в нашей статье [3], а также в статье М. И. Темкина [4], процесс, протекающий на водородном электроде, был представлен уравнением



(уравнение (10) статьи [4], уравнение (14) статьи [3]). При такой записи $z = 1$, и уравнение (3) даст

$$\Delta G = F\varphi_{\text{равн}} \quad (10)$$

(уравнение (1) статьи [4]). Сходство этого уравнения с уравнением (1) не должно вводить в заблуждение. Очевидно, что величины ΔG в (10) и ΔZ_1 , имеют противоположные знаки, так как процесс (2) является обращением процесса (9).

Разумеется, ошибка в знаке по недосмотру всегда возможна, но на данную ошибку, содержащуюся и в первой статье О. М. Полторака [2], было уже указано [3], так что недосмотр здесь исключен. О. М. Полторака вынужден настаивать на этой явной ошибке, ибо исправление ее немедленно обнаружило бы ошибочность центрального уравнения его статьи (см. ниже). Он пишет, что уравнение (1) «не зависит от условности в определении электрохимического знака потенциала». Эта фраза является лишь попыткой уклониться от обсуждения существа вопроса — очевидно, что электрический потенциал не может рассматриваться независимо от его знака.

Далее О. М. Полторака пишет: «Наш вывод оперирует с «полными» термодинамическими функциями и не зависит от упомянутого М. И. Темкиным разделения на «обычную» и «электрохимическую» части».

В действительности «полные» функции означает то же самое, что «электрохимические» функции; они разделяются на химическую («обычную») и электрическую часть. Напрасно О. М. Полторака пытается приписать свою неправильную формулировку М. И. Темкину — в статье последнего [4], как и в более поздней статье М. И. Темкина и А. Н. Фрумкина [3], терминология полностью разъяснена; последняя находится в согласии с рекомендациями Международной комиссии по электрохимической номенклатуре [5], которые уже были нами процитированы [3], так что О. М. Полторака имел полную возможность избежать путаницы*.

По смыслу вывода в статье О. М. Полторака [1] ΔZ_1 — электрохимическая величина, т. е. отвечает $\Delta \tilde{G}$ в обозначениях нашей статьи. Но при равновесии электрода с раствором

$$\Delta \tilde{G} = 0 \quad (11)$$

(уравнение (24) статьи [3]). Таким образом, если ΔZ_1 обозначает электрохимическую («полную») величину, то вместо уравнения (1) для случая, когда потенциал электрода имеет равновесное значение, надо писать

$$\Delta Z_1 = 0. \quad (12)$$

Если же ΔZ_1 — химическая («обычная») величина, то верно уравнение (6). Уравнение (1) О. М. Полторака ошибочно как в том, так и в другом случае.

Очевидно, что, взяв в качестве исходного ошибочное положение, можно затем доказать, что угодно. Поэтому неудивительно, что, представив неправильное уравнение (1) в качестве «тождественного определения» и комбинируя его с термодинамическими уравнениями, О. М. Полторака получает, как это сейчас будет показано, далеко идущие, но совершенно неверные выводы.

ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РАЗРЯДА ИОНА ВОДОРОДА

Утверждения статьи О. М. Полторака [1] основаны на предлагаемом им уравнении

$$\Delta H_2 = F\varphi_{\text{обр}} - \lambda - q - F\eta \quad (13)$$

для изменения теплосодержания при процессе



(уравнения (5) и (2) статьи О. М. Полторака [1]).

Здесь $q = T\Delta S$, где ΔS — изменение энтропии при реакции (9), λ — теплота адсорбции $\frac{1}{2}$ моля H_2 . ΔH_2 лишь знаком отличается от величины Q , рассматривавшейся ранее [2,3], т. е. теплового эффекта разряда иона водорода.

Величина $F\varphi_{\text{обр}}$ в уравнении (13) появляется в ходе вывода О. М. Полторака на

* Термин «электрохимическая» в применении к термодинамическим функциям употребляется в мировой литературе только в одном смысле. Поскольку О. М. Полторака обнаруживает незнание того, какие функции называются электрохимическими, очевидно, что имеющийся в его статье замечания по поводу нашего изложения, использующего электрохимические функции, уже по одной этой причине лишены значения.

основании уравнения (1), т. е. она заменяет ΔZ_1 . Если оставить все рассуждения О. М. Полторака без изменения и только исправить рассмотренную выше ошибку в знаке, содержащуюся в уравнении (1), то вместо уравнения (13) получим

$$\Delta H_2 = -F\varphi_{\text{обр}} - \lambda - q - F\eta. \quad (15)$$

Уравнение (7) теперь дает

$$\Delta H_2 = -2F\varphi_{\text{обр}} - \lambda - q + E\varphi. \quad (16)$$

Из структуры уравнения (16) ясна его ошибочность — величина $\varphi_{\text{обр}}$ входит в него дважды.

Так как тепловой эффект при электрохимическом процессе определяется изменением электрохимического теплосодержания [3], величина ΔH_2 и используемая для ее вычисления величина ΔZ_1 должны быть электрохимическими величинами. Вывод проводится для процесса в условиях равновесия электрод — раствор (вычисление ΔH_2 , уравнение (4) статьи [1]), лишь затем производится переход к общему случаю путем добавления члена $-F\eta$. Мы, следовательно, должны применить уравнение (12). Тогда вместо уравнения (13) получим

$$\Delta H_2 = -\lambda - q - F\eta, \quad (17)$$

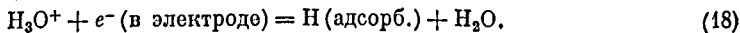
т. е. оспариваемое О. М. Полтораком уравнение М. И. Темкина [4].

Вывод уравнения (13), данный в первой статье О. М. Полторака [2], содержал наряду с рассмотренной здесь и другие ошибки, которые, однако, как указывает О. М. Полторака [1], не сказались на результате вследствие взаимной компенсации. Взамен него в рассматриваемой статье [1] предложен «совершенно общий вывод», который по существу повторяет соответствующий вывод в статье М. И. Темкина [4], с тем единственным отличием, что правильное уравнение (12) заменено ошибочным уравнением (1).

Для оправдания этой замены О. М. Полторака в статье [1] многократно повторяет, что М. И. Темкин и А. Н. Фрумкин «вместо работы обратимого процесса — ΔZ_1 » подставляют «условие равновесия $\Delta Z = 0$ », говорит о «путанице величины ΔZ_1 и условия равновесия $\Delta Z = 0$ » и т. п. Эти высказывания, однако, не имеют содержания. Очевидно, что нельзя противопоставлять величину равенству, в частности величину ΔZ_1 равенству (12). Процессу (2) отвечает величина ΔZ_1 , являющаяся функцией ряда параметров — потенциала электрода, температуры, концентраций H_3O^+ и H_2 (мы здесь предполагаем, что Z обозначает то же, что $\tilde{G}$, т. е. электрохимическую величину).

При определенных значениях параметров, а именно тех, которые отвечают равновесию в отношении процесса (2), $\Delta Z_1 = 0$; при других значениях параметров, очевидно, $\Delta Z_1 \neq 0$.

Процесс разряда иона водорода мы записываем следующим образом:



Как уже было подчеркнуто [3], начальное состояние, наряду с ионом H_3O^+ , включает электрон в электроде. Энергия этого электрона зависит от потенциала электрода; процесс (18), как всякий электродный процесс, создает (или потребляет) электрическую потенциальную энергию. Последняя учитывается в электрохимических энергетических величинах в форме электрического члена. Так как электрон остается в границах рассматриваемой системы, никакого превращения электрической потенциальной энергии в работу в акте разряда не происходит, эта энергия остается в системе.

Мы надеемся, что эти разъяснения, наконец, полностью исчерпают обсуждаемый вопрос.

О ВЕЛИЧИНЕ q

Рассмотрим еще выдвигаемое О. М. Полтораком новое опровержение работ М. И. Темкина по электрохимической кинетике. О. М. Полторака полагает, что так как М. И. Темкин при построении потенциальных кривых пренебрегает различием между тепловым эффектом при температуре T , близкой к комнатной, q_T и тепловым эффектом при абсолютном нуле, q_0 , то в том же приближении следует пренебречь величиной $q = T\Delta S$, где ΔS — изменение энтропии при процессе (9), потому что при абсолютном нуле эта величина «пропадает». В действительности рассмотрение М. И. Темкина относится не к процессу при абсолютном нуле, а к процессу при некоторой температуре, отличной от нуля, как это уже было разъяснено ранее (см. [3], стр. 1522: «для каждой температуры мы получаем свою диаграмму»). Величина ΔS содержит член $-R \ln [\text{H}_3\text{O}^+]$, поэтому она неограниченно возрастает при уменьшении H_3O^+ , и пренебречь произведением $T\Delta S$ нельзя. В отличие от q , величина $q_T - q_0$ не зависит от $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и при всех условиях мала. Ею обычно пренебрегают при такого рода расчетах.

Приведенная аргументация является несколько формальной. Поэтому ее полезно дополнить следующим. Величина q неизвестна, так как неизвестен температурный коэффициент равновесного скачка потенциала водородный электрод — раствор $\partial\varphi_{\text{равн}}/\partial T$.

Однако данные по температурным коэффициентам э. д. с. гальванических элементов показывают, что при обычных концентрациях растворов величина $\frac{\partial \varphi_{\text{равн}}}{\partial T}$ должна быть порядка 10^{-3} В/град. Этому отвечает $|q| \approx 7$ ккал. Энергия активации A разряда ионов H_3O^+ на ртути при $\eta = 1$ В равна 10 ккал. Таким образом при вычислении A нельзя пренебрегать величиной q .

Можно провести аналогию между рассматриваемым приближением и приближенным способом расчета ΔG^0 , известным как «способ Улиха». В этом способе пренебрегается изменением ΔH и ΔS^0 с температурой, но отнюдь не величиной $T\Delta S^0$.

Величина q у М. И. Темкина фигурирует только в ходе вывода, но не в окончательном результате. Допустим, что О. М. Полторака прав и что величиной q можно было пренебречь — очевидно, что это только упростило бы ход вывода, но не изменило бы результата*.

КОНСТАНТА ОСНОВНОСТИ ЭЛЕКТРОДА И ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

В нашей статье [3] показано, каким образом, принимая представление о медленности стадии разряда, можно при помощи соотношения Бренстеда найти зависимость перенапряжения от теплоты адсорбции атомного водорода на металле, служащем катодом, $\varphi_{\text{Me-H}}$. О. М. Полторака пытается опровергнуть этот вывод. На этих рассуждениях О. М. Полторака стоит несколько подробнее остановиться, так как они особенно наглядно демонстрируют ошибочность термодинамических выкладок О. М. Полторака. В рассматриваемом выводе [3] используется представление о «константе основности» электрода K_B , которая определяется уравнениями

$$K_B = \frac{c_{\text{H}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \text{const } e^{-[\varphi]F/RT} e^{\varphi_{\text{Me-H}}F/RT} \quad (19)$$

(величина const не зависит от природы металла).

Здесь c_{H} — концентрация водорода, адсорбированного на поверхности металла, которая установилась бы при наличии равновесия между электродом и раствором, т. е. в отсутствие необратимых процессов, приводящих к переводу $\text{H}_{\text{адс}}$ в H_2 . $[\varphi]$ — потенциал электрода, измеренный относительно некоторого электрода сравнения. Критика О. М. Полторака сводится к утверждению, согласно которому величина $[\varphi]$ в уравнении (19) в действительности обозначает гальвани-потенциал («абсолютный потенциал») на границе металл — раствор.

Составим цепь

$$\text{Me}_I / \text{раствор} / \text{Me}_{II} / \text{Me}_I, \quad (20)$$

предполагая, что на поверхности металлов Me_I и Me_{II} имеется адсорбированный водород соответственно в концентрациях $(c_{\text{H}})_I$ и $(c_{\text{H}})_{II}$, и что Me_I и Me_{II} ведут себя, как обратимые водородные электроды. При этом мы сохраняем также прежнее предположение об отсутствии необратимых процессов перехода $\text{H}_{\text{адс}}$ в H_2 .

Из (19) следует

$$[\varphi]_I = -\frac{RT}{F} \ln \frac{(c_{\text{H}})_I}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + (\varphi_{\text{Me-H}})_I + \frac{RT}{F} \ln (\text{const}) \quad (21)$$

и

$$[\varphi]_{II} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{(c_{\text{H}})_{II}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + (\varphi_{\text{Me-H}})_{II} + \frac{RT}{F} \ln (\text{const}). \quad (22)$$

Предположим теперь, что цепь (20) работает в качестве обратимого источника электрической энергии, что вполне возможно при сделанных допущениях. Единственное изменение, которое происходит при прохождении тока через цепь (20) слева направо, заключается в переносе адсорбированного водорода с поверхности электрода Me_I на поверхность электрода Me_{II} . Цепь (20) является таким образом концентрационной

* Дадим пояснение в связи с другим замечанием О. М. Полторака, хотя оно относится к вопросу, выходящему за пределы темы данной дискуссии. О. М. Полторака пишет, что М. И. Темкиным «сделано недопустимое предположение об одинаковом значении трансляционной энтропии H_3O^+ в объеме раствора и активном комплексе».

В действительности частицы в жидком растворе не обладают трансляционной энтропией, как и частицы жидкости; их движение является квазиколебательным. Трансляционная энтропия приобретается при переходе из жидкого в газообразное состояние. Этим и объясняется большое возрастание энтропии при испарении («постоянная Трутона»).

цепью. Ее электродвижущая сила E может быть выражена независимо от предыдущих рассуждений формулой*

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{(c_H)_I}{(c_H)_{II}} + (\varphi_{Me-H})_{II} - (\varphi_{Me-H})_I, \quad (23)$$

если принять, что стандартное изменение энтропии при адсорбции H практически одинаково на разных металлах, как это подразумевается и в уравнении (19).

Сопоставляя уравнение (23) с уравнениями (21) и (22), находим

$$E = [\varphi]_{II} - [\varphi]_I,$$

что и следовало ожидать, поскольку $[\varphi]_I$ и $[\varphi]_{II}$ в нашей трактовке — потенциалы, измеренные относительно постоянного электрода сравнения. Если же, следуя О. М. Полтораку, рассматривать $[\varphi]_I$ и $[\varphi]_{II}$ как гальвани-потенциалы на соответствующих границах раздела, то, очевидно, должно было бы иметь место соотношение

$$E = [\varphi]_{II} - [\varphi]_I - \varphi_{II I}, \quad (24)$$

где $\varphi_{II I}$ — гальвани-потенциал на границе между Me_{II} и Me_I . Подставляя в (24) выражения для $[\varphi]_I$ и $[\varphi]_{II}$ из (21) и (22), мы получаем уравнение

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{(c_H)_I}{(c_H)_{II}} + (\varphi_{Me-H})_{II} - (\varphi_{Me-H})_I - \varphi_{II I}, \quad (25)$$

противоречащее вытекающему непосредственно из законов термодинамики уравнению (23).

О ВЕЛИЧИНЕ α

В своей первой статье [2] О. М. Полтораку пытался доказать, что из теории замедленного разряда обязательно вытекает $\alpha=1$. Этот вывод, как было указано нами, получался лишь при неправильном учете кулоновской поправки (т. е. поправки, учитывающей изменение энергии иона H_3O^+ в элементарном акте разряда, обусловленное перемещением заряда иона в электрическом поле двойного слоя). В рассматриваемой статье О. М. Полторака [1] утверждается, что теория замедленного разряда при правильном учете кулоновской поправки приводит обязательно к $\alpha = 0,75$. В действительности одновременное принятие всех предпосылок этого вывода (расположение активного комплекса в середине двойного слоя, равный наклон потенциальных кривых и др.) не обязательно, и вопрос о точном значении α , как мы уже несколько раз указывали, пока остается открытым.

Отметим, что вообще значение кулоновской поправки, повидимому, переоценивалось

О ПРОБЛЕМЕ АБСОЛЮТНОГО ПОТЕНЦИАЛА В ЭЛЕКТРОХИМИИ

Высказывания о роли абсолютного потенциала в электрохимической кинетике, содержащиеся в статье О. М. Полторака [1], полностью опираются на уравнение (13), ошибочно содержащее член $F\varphi_{обр}$. Исправление этой ошибки лишает, таким образом, обоснования всю постановку вопроса в его статье.

Все же мы считаем нужным разъяснить свои взгляды на проблему абсолютного потенциала, поскольку в статье [1] они не отражены правильно.

В выводах О. М. Полторака говорится, что мнение «А. Н. Фрумкина и его школы о незначительной роли проблемы абсолютного потенциала в электрохимии неправильно». Эта формулировка точки зрения А. Н. Фрумкина, которая в различных вариантах неоднократно повторяется в статье О. М. Полторака, не соответствует действительности. В цитированном виде такое утверждение не высказывалось А. Н. Фрумкиным и не являлось предметом коллективного суждения «его школы». Излагая взгляды А. Н. Фрумкина, М. И. Темкин писал [6]:

«В литературе высказывалось мнение, что проблема абсолютных потенциалов вообще лишена смысла, так как не имеет смысла само понятие «разность потенциалов точек в различных фазах», поскольку эта величина недоступна измерению. А. Н. Фрумкин не разделяет этой точки зрения. Определение скачка потенциала на границе фаз невозможно, если ограничиваться теми выводами, которые можно сделать из результатов измерений, без знания молекулярного строения фаз. Напротив, детальная молекулярная теория дает возможность определения отдельных скачков потенциала; так, например, полная теория металлов и металлических поверхностей должна

* Цепь (20) вполне аналогична, например, такой амальгамной цепи

Na в Hg / раствор ионов Na^+/Na в жидком Ga / Na в Hg (жидкие Hg и Ga не смешиваются).

дать величине скачка потенциала на границе металл — вакуум. Такие расчеты, действительно, делались рядом авторов. Современное состояние теории таково, однако, что проблема абсолютных потенциалов не может считаться решенной. К счастью, для решения большинства вопросов электрохимии достаточно знания нулевых точек электродов и нет надобности знать величины скачков потенциала на границах электрод — раствор.

В статьях М. И. Темкина [7] и Б. В. Эршлера [8] было указано, что для решения ряда вопросов, которые в прежнее время считались неразрывно связанными с проблемой абсолютного потенциала, в действительности знания абсолютных потенциалов не требуется. Отсюда можно сделать вывод ([8], стр. 367), «что проблема абсолютного потенциала потеряла сейчас то значение, которое приписывалось ей в электрохимии Нернста — Оствальда». В теоретической электрохимии имеются, однако, представляющие определенный интерес вопросы, которые неразрешимы без знания величин отдельных гальвани-потенциалов. Так, чтобы сопоставить найденную из модельных расчетов величину химической энергии гидратации иона с доступной измерению реальной энергией гидратации, необходимо знать величину гальвани-потенциала («абсолютного скачка потенциала») на границе раствор — воздух. Вопросу о величине последнего посвящена находящаяся в печати работа А. Н. Фрумкина, М. А. Геровича и З. А. Иофа.

М. И. Темкиным было показано, что в рамках трактовки кинетики электродных процессов, доступной в настоящее время, знание значений отдельных скачков потенциала является излишним. На первый взгляд может показаться, что более глубокое проникновение в механизм электродных процессов, которое несомненно потребует использования полной картины строения границы раздела, вновь выдвинет на первый план проблему «абсолютных потенциалов». Однако это не так. При рассмотрении микроскопического строения границы раздела необходимо учитывать, как это делается, например, в теории сильных электролитов, что электрический потенциал и в пределах одной фазы не имеет постоянного значения. Поэтому в будущей электрохимической кинетике вместо унаследованных из классической электростатики отдельных скачков потенциала придется рассматривать реальную картину распределения электрического поля на границе раздела, из которой значение отдельных скачков потенциала может быть получено лишь при помощи некоторого проведенного в совершенно определенных условиях усреднения.

Отметим еще следующее обстоятельство. Настоящая статья О. М. Полторака [1] ставит себе в первую очередь задачу восстановить значение абсолютных потенциалов в электрохимической кинетике, о чем свидетельствует и ее заглавие. В предыдущей работе [2] речь шла не о значении абсолютных потенциалов, а об учете работы выхода электрона из металла. И в настоящей статье [1], когда О. М. Полторака пытается исправить полученные из теории замедленного разряда соотношения, он предлагает учитывать зависимость работы выхода от природы металла. Однако введение этого (ошибочного) исправления несколько не приблизило бы нас к использованию абсолютных потенциалов. Доступная измерению разность работ выхода электрона из двух металлов равна вольт-потенциалу, устанавливаемому в вакууме между двумя точками вблизи поверхности металлов при наличии между металлами проводящего контакта. С некоторым приближением эта величина равна разности потенциалов точек нулевого заряда указанных двух металлов. Разность «абсолютных потенциалов» двух электродов при одинаковом потенциале, измеренном относительно электрода сравнения, равна недоступному непосредственному измерению гальвани-потенциалу на границе между обоими металлами. Последняя величина не только не равна вольт-потенциалу между металлами, вопреки мнению, высказываемому в статье О. М. Полторака [1], но и не находится с ним в каком-либо известном в настоящее время соотношении.

В заключение настоящего раздела укажем на несостоятельность замечания О. М. Полторака о якобы имеющемся противоречии в работах А. Н. Фрумкина по теории потенциалов нулевого заряда и по теории перенапряжения. В теории перенапряжения потому именно не нужно учитывать различие в работах выхода электрона для различных металлов, что последнее компенсируется разницей в скачках потенциала в двойном электрическом слое при одинаковом перенапряжении, зависящей от различного положения соответствующих точек нулевого заряда.

Последнюю мысль можно выразить еще следующим образом. По физическому смыслу уравнений, связывающих перенапряжение с величинами, характеризующими металл электрода, работы выхода электрона, если бы они входили в эти уравнения, должны были бы относиться не к процессу перехода электрона из металла в вакуум, не имеющего прямого отношения к рассматриваемым явлениям, а к процессу перехода его в раствор. Работы же выхода электрона в раствор для двух металлов, находящихся в том же растворе при одинаковом, измеренном относительно какого-либо электрода сравнения, потенциале, одинаковы*.

* В соответствии с обычным определением работы выхода здесь речь идет о работе перехода электрона в точку раствора, находящуюся на расстоянии от поверхности металла, значительно превышающем молекулярные размеры (и толщину двойного слоя).

Мы не ставили своей целью дать исчерпывающий разбор статьи О. М. Полторака [1], так как было бы излишне останавливаться на утверждениях этой статьи, являющихся механическим повторением утверждений предшествовавшей статьи этого автора [2], ошибочность которых была показана ранее [3].

Как это следует из дат поступления в редакцию Журнала физической химии статей М. И. Темкина и А. Н. Фрумкина [3] (26. II. 1955) и О. М. Полторака [1] (7. III. 1955), О. М. Полтораку понадобилось всего 9 дней, чтобы ознакомиться с нашими аргументами, опровергнуть их и оформить свою статью для печати. Такая поспешность, повидному, помешала ему внимательно рассмотреть содержание нашей статьи и понять свои ошибки, подробно разъясненные в ней.

Впредь до появления нового фактического материала по рассматриваемому вопросу, считаем продолжение настоящей дискуссии излишним.

Поступила
24.I. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. О. М. Полторака, Журн. физ. химии, 29, 2249, 1955.
2. О. М. Полторака, Журн. физ. химии, 28, 1845, 1954.
3. М. И. Темкин, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 29, 1513, 1955.
4. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 22, 1081, 1948.
5. P. van Rysselberghe, ZS. Elektrochem., 58, 530, 1954.
6. М. И. Темкин, Изв. АН СССР, ОХН, 235, 1946.
7. М. И. Темкин, Труды Совещания по электрохимии, 1950 г., Изд-во АН СССР, М., 1953, стр. 181.
8. Б. В. Эршлер, Труды Совещания по электрохимии, 1950 г., Изд-во АН СССР, М., 1953, стр. 357.