

# ТОЧКИ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА В УРАВНЕНИЯХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ \*

[Электрохимия, 1965, т. 1, № 4, с. 394—402]

Скорость реакции электронного перехода определяется как потенциалом электрода  $\varphi$ , измеренным по отношению к постоянному электроду сравнения, так и строением двойного электрического слоя, которое в первом приближении зависит от потенциала электрода по отношению к потенциалу нулевого заряда  $\varphi - \varphi_0$ . Показано, что для сопоставления скоростей реакций, протекающих на различных электродах, знание одной только величины  $\varphi - \varphi_0$  является недостаточным. Рассмотрено влияние, оказываемое на скорость процесса присутствием на поверхности электрода адсорбированных водорода и кислорода.

В уравнениях электрохимической кинетики, выражающих зависимость скорости реакции от потенциала, состава раствора и природы электрода, потенциалы могут быть отнесены к постоянному электроду сравнения или же к потенциалу нулевого заряда данного электрода ( $\varphi$  — шкала потенциалов по Л. И. Антропову [1]; рациональные потенциалы по Д. Грэму [2]). В настоящем сообщении я хочу рассмотреть вопрос о преимуществах и недостатках того или другого способа отнесения потенциалов при сравнении скоростей реакций, протекающих на различных электродах. С этим тесно связан вопрос о том, должна ли вводиться в уравнения электрохимической кинетики работа выхода электрона на границе металл/вакуум. Хотя изложенные здесь теоретические соображения не содержат ничего принципиально нового, мне казалось необходимым вернуться к этому вопросу, поскольку в литературе на него до сих пор даются противоречивые ответы.

Выражение для скорости электрохимического процесса, содержащее потенциалы, отсчитанные от точки нулевого заряда, было впервые предложено для случая разряда иона водорода на ртути [3]. При этом, однако, не рассматривался вопрос о влиянии на кинетику процесса природы металла. Л. И. Антроповым [1] были впервые предложены кинетические соотношения с учетом нулевой точки для реакций электровосстановления. Согласно Дж. Бокрису и Е. Поттеру [4], скорость процессов, протекающих на различных электродах, должна сравниваться при потенциале нулевого заряда.

**Разряд иона водорода.** Рассмотрим, в каком виде значение потенциала электрода входит в уравнения электрохимической кинетики. В качестве примера возьмем неоднократно рассматривавшуюся реакцию разряда иона водорода в простейшем случае, когда скорость процесса определяется стадией разряда при малом заполнении поверхности адсорбированным водородом. Предположим, что взаимодействие иона  $H_3O^+$  с поверхностью электрода определяется целиком кулоновскими силами. Выражение для скорости разряда, следуя Р. Парсонсу, можно получить, принимая формально, что в переходном состоянии реакции доля  $\alpha$  заряда иона  $H_3O^+$  нейтрализована [5, 6]. Потенциал в объеме раствора примем равным нулю. Пусть  $g_H$  обозначает стандартную свободную энергию десорбции атома водорода с поверхности электрода (следовательно,  $g_H > 0$ ),

\* На основании общего положения о равенстве работ выхода электрона из разных металлов в раствор при одинаковом электродном потенциале в статье рассмотрена роль потенциалов нулевого заряда в кинетике процессов разного типа. — *Примеч. редкол.*

$\varphi$  — потенциал электрода по отношению к раствору и  $\psi_1$  — потенциал в растворе в точке, в которой находится электрический центр реагирующей частицы в переходном состоянии реакции. Более точное определение величины  $\varphi$  будет дано ниже. Скорость реакции определяется разностью уровней стандартной свободной энергии в переходном и начальном состояниях системы. Эта разность равна

$$[(1 - \alpha) \psi_1 F - (1 - \alpha) \varphi F - \alpha g_H] - [-\varphi F] = \alpha (\varphi F - \psi_1 F - g_H) + \psi_1 F, \quad (1)$$

так как, согласно нашему предположению, в переходном состоянии заряд (на моль вещества) равен  $(1 - \alpha) F$ , заряд электрода равен  $-(1 - \alpha) F$ , и на электроде появляется доля  $\alpha$  моля  $H^+$ ; в начальном же состоянии при наших предположениях необходимо учитывать свободную энергию одного моля электронов, находящихся при потенциале  $\varphi$ . В этом элементарном рассуждении не учтено, что энергетический уровень (уровень Ферми) электрона зависит не только от потенциала электрода, но и от природы металла. Это не приводит к ошибке, если мы рассматриваем поведение одного металлического электрода, например ртути, как в [6]. Однако если мы используем (1) для сравнения электродного поведения двух различных металлов и предположим, что  $\varphi$  обозначает разность потенциалов (Гальвани-потенциал) металл—раствор, то такое предположение приведет к ошибочным результатам, так как в случае двух электродов из различных металлов равным значениям Гальвани-потенциала по отношению к тому же раствору соответствуют различные энергетические уровни электрона. Напротив, если  $\varphi$  означает потенциал в каком-нибудь неизменном металле, например Pt, присоединенном к металлу электрода и находящемся с ним в электронном равновесии (металл провода), то равным значениям  $\varphi$  действительно соответствуют одинаковые энергетические уровни электрона. Но в этом случае  $\varphi$  отличается от потенциала, измеренного относительно любого постоянного электрода сравнения, на постоянную величину, не зависящую от металла исследуемого электрода. Эта постоянная величина равна сумме Гальвани-потенциалов раствор/электрод сравнения и электрод сравнения/платина.

Этот вывод становится особенно ясным, если сопоставить скорости реакции разряда иона водорода  $\vec{v}$  и обратной реакции ионизации адсорбированного атома  $\tilde{v}$ . В соответствии с (1) получаем

$$\vec{v} = k_1 [H^+] \exp \left\{ -\frac{\alpha F}{RT} \left[ \varphi + \frac{1 - \alpha}{\alpha} \psi_1 \right] \right\} \exp \frac{\alpha g_H}{RT}, \quad (2)$$

где  $[H^+]$  — концентрация ионов водорода в растворе.

Выше уже отмечалось, что в выражении (1) не учтено слагаемое, определяющееся химическим потенциалом электрона в данном металле. При отнесении потенциала к металлу провода это слагаемое оказывается постоянным, что приводит к появлению в  $k_1$  постоянного, не зависящего от металла электрода множителя. Другой множитель, входящий в  $k_1$ , равен, если оставаться в рамках теории абсолютных скоростей реакций,  $kT/h$ . Таким образом, константа  $k_1$  не зависит от природы металла электрода.

<sup>1</sup> Приравнивание некулоновской части стандартной свободной энергии десорбции переходного состояния  $\alpha g_H$  является очень грубым приближением, что, однако, не имеет значения для последующих выводов. Мы не будем учитывать в дальнейшем возможную зависимость величины  $\alpha$  от природы металла.

Для разности уровней переходного и конечного состояний реакции ионизации вместо (1) получаем

$$\begin{aligned} [(1 - \alpha) \psi_1 F - (1 - \alpha) \varphi F - \alpha g_H] - [-g_H] = \\ = [(1 - \alpha) \psi_1 F - (1 - \alpha) \varphi F + (1 - \alpha) g_H], \end{aligned} \quad (3)$$

откуда для  $\bar{v}$ :

$$\bar{v} = k_2 [H] \exp \left\{ - \frac{(1 - \alpha) F}{RT} [-\varphi + \psi_1] \right\} \exp \frac{(\alpha - 1) g_H}{RT}, \quad (4)$$

где  $[H]$  — поверхностная концентрация атомов H. Постоянная  $k_2$ , как и  $k_1$ , от природы металла электрода не зависит.

Приравнявая  $\bar{v}$  и  $\bar{v}$ , получаем выражение для равновесного значения  $\varphi$

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{[H]} + \frac{g_H}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{k_1}{k_2}. \quad (5)$$

Из сопоставления выражения (5) с вытекающим из термодинамики значением обратимого потенциала адсорбированного водорода при концентрации атомов  $[H]$  и свободной энергии десорбции  $g_H$

$$\varphi_r = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{[H]} + \frac{g_H}{F} + \text{const} \quad (6)$$

вытекает, что величина  $\varphi$ , как и  $\varphi_r$ , должна быть отнесена к постоянному электроду сравнения, а не к точке нулевого заряда.

**Уравнения электрохимической кинетики и работа выхода электрона.** Физический смысл вывода, согласно которому в выражение для кинетики разряда (2) входит не разность потенциалов в двойном слое на границе металл/раствор, а потенциал, отнесенный к постороннему электроду сравнения, делается ясным, если учесть, что в приведенные здесь выражения не входит работа выхода электрона из металла  $W_e^{*}$ . Действительно, если бы мы ввели в уравнение (2) вместо потенциала  $\varphi$ , отнесенного к постоянному электроду сравнения, потенциал, отнесенный к нулевой точке ( $\varphi - \varphi_0$ ), то следовало бы учесть разницу в уровне энергий электронов в различных металлах и ввести в выражение для скорости реакции также множитель, содержащий работу выхода. Х. Дамс и Дж. Бокрис [7], сопоставляя скорости реакции окисления этилена на различных металлах, основываясь на работе [4], учитывают множитель, содержащий в показателе величину  $\alpha W_e F / RT$ . Следует, однако, иметь в виду, что

$$\exp \left[ - \frac{\alpha F}{RT} (\varphi - \varphi_0) \right] \exp \left( - \frac{\alpha W_e F}{RT} \right) = A \exp \left( - \frac{F \alpha F \varphi}{RT} \right), \quad (7)$$

где  $A \sim \text{const}$ , так как приближенно реализуется соотношение между работой выхода и положением точки нулевого заряда

$$\varphi_0 - W_e = \text{const}. \quad (8)$$

Соотношение это, как и эквивалентные ему соотношения между разностью потенциалов нулевого заряда и Вольта-потенциалами, неоднократно обсуждались в литературе (см., например, [8—13]). На компенсацию эффектов, связанных с изменением положения точки нулевого заряда и с изменением работы выхода, впервые было указано А. Н. Фрумкин (цитировано в [14]); вопрос

<sup>1\*</sup> Величина работы выхода и аналогичные энергетические величины в данной статье выражены в электрических единицах. — *Примеч. редкол.*

этот рассматривали также П. Рючи и П. Делахей [13]<sup>2</sup>. М. И. Темкин и А. Н. Фрумкин [15] в связи с дискуссией, имевшей место с высказывавшим иную точку зрения О. М. Полтораком [17], показали, что разность теплот разряда  $Q$  ионов водорода на двух различных металлах, измеренных при одном и том же потенциале относительно электрода сравнения, равна (пренебрегая температурным коэффициентом Вольта-потенциала между металлами)

$$Q = Q_I - Q_{II} = u_I - u_{II}, \quad (9)$$

где  $u_I$  и  $u_{II}$  соответственно энергии связи атома H с металлами I и II; разность работ выхода электрона из металлов I и II не входит в это выражение.

Так как соотношение (8), на которое мы ссылались, является лишь приближенным, то может представиться, что рассматриваемая здесь компенсация является неполной. Это, однако, не так. Действительно, если мы хотим вводить в уравнения электрохимической кинетики работу выхода как некоторую величину, характеризующую данный металл, то следовало бы учитывать не работу выхода в вакуум, а работу выхода в раствор<sup>3</sup>  $W_e^s$ . Последняя, очевидно, является функцией потенциала электрода. Величина  $\bar{v}$  может зависеть только от работы выхода электрона в раствор при потенциале  $\varphi$ , равной  $\varphi - \varphi_0 + (W_e^s)_{\varphi_0}$ . Однако при определенном потенциале  $\varphi$ , измеренном относительно постоянного электрода сравнения, работа выхода электрона не может зависеть от природы металла. В противном случае равновесие между двумя электродами, погруженными в тот же раствор и находящимися при одинаковом потенциале по отношению к электроду сравнения, нарушилось бы при появлении в растворе сколь угодно малой электронной проводимости. Отсюда следует, что

$$W_e^s = (W_e^s)_{\varphi_0} + \varphi - \varphi_0 = \text{const} \quad (10)$$

и не зависит от природы металла.

К тому же выводу можно прийти и несколько иным путем. Рассматривая круговой процесс, при котором электрон переходит из металла в вакуум, далее от точки вблизи поверхности металла к точке вблизи поверхности раствора, проходит через поверхность раствора и, наконец, возвращается в металл через границу металл/раствор, находим

$$W_e^s = W_e + V_{\text{Me-S}} - U_e^s, \quad (11)$$

где  $V_{\text{Me-S}}$  — Вольта-потенциал электрод/раствор при данном электродном потенциале  $\varphi$ , а  $U_e^s$  — реальная свободная энергия гидратации электрона<sup>4</sup>.

Согласно (11) для двух металлов I и II можно написать

$$(W_e^s)_I - (W_e^s)_{II} = (W_e)_I - (W_e)_{II} + V_{\text{MeI-MeII}}, \quad (12)$$

где  $V_{\text{MeI-MeII}}$  — Вольта-потенциал между металлами I и II.

<sup>2</sup> Вывод о компенсации этих двух эффектов имеется также в работе Дж. Батлера и А. Макрайдеса [16].

<sup>3</sup> Вопрос о том, какого рода работа выхода должна входить в уравнения электрохимической кинетики, был поставлен недавно Дж. Бокрисом и Х. Вробловой [18].

<sup>4</sup> Пользуясь уравнением (11), можно попытаться оценить величину  $W_e^s$  для ртути. Согласно Дж. Баксендэлю [19], выигрыш полной энергии при гидратации электрона составляет 1,75 В. Подставляя в качестве грубого приближения эту величину вместо  $U_e^s$  в уравнение (11) и принимая  $W_e = 4,52$  В, а  $V_{\text{Me-S}} = -0,26$  В при  $\varphi = \varphi_0$  (согласно данным Дж.

Так как металлы I и II находятся при том же потенциале  $\phi$  относительно электрода сравнения, то ничего не изменится, если их соединить металлическим проводом. Но в этом случае правая часть соотношения (12) обращается в нуль, откуда вытекает независимость  $W_e^s$  от природы металла.

Таким образом, величина  $\phi$  в уравнении (2) должна быть отнесена к постоянному электроду сравнения. Следует подчеркнуть, что этот результат получен здесь вне связи с выводом уравнения (2) и по сути дела не зависит от допущений, принятых при выводе этого уравнения. Если же мы хотим отнести  $\phi$  к потенциалу нулевого заряда, то целесообразно ввести, подобно тому как это сделано в [7], в уравнение для скорости реакции множитель  $\exp(-\alpha W_e F/RT)$ . Введение такого исправления практически, однако, затруднено недостоверностью данных о величине  $W_e$  для большинства металлов. Кроме того, это исправление является лишь приближенным из-за приближенного характера соотношения (8). Если сами измерения скорости процесса проведены при потенциалах нулевого заряда, что имеет определенные преимущества (см. ниже), то наиболее целесообразно сравнивать результаты после умножения на величину  $\exp(\alpha \phi_0 F/RT)$ . В этом случае, как это следует из уравнения (2), влияние природы металла на результирующую величину скорости сказывается через величину  $g_H$ , которую и следует рассматривать как меру электрохимической активности электрода по отношению к реакции разряда иона водорода с образованием адсорбированного атома. Использование для выражения скорости процесса соотношений, содержащих вместо  $\phi$  потенциал, отнесенный к точке нулевого заряда без введения поправки на  $W_e$ , как это делается, например, в [22, 23], следует считать неправильным.

Изложенные здесь соображения теряют силу, если при выходе электрона из электрода электрону до взаимодействия с раствором приходится преодолеть активационный барьер, сравнимый с величиной  $W_e^s$  или превышающий ее; с таким случаем мы сталкиваемся при рассмотрении кинетики на металле, покрытом тонкой пленкой полупроводникового характера. Последний случай требует особого рассмотрения [24].

Зависимость предэкспоненциального множителя  $k_1$  (или  $k_2$ ) от природы металла для простейшего случая реакции, не сопровождающейся разрывом химической связи, была рассмотрена Р. Р. Догонадзе, Ю. А. Чизмаджевым и В. Г. Левичем [25], не пользовавшимися допущениями теории абсолютных скоростей реакции. Согласно этим авторам, такая зависимость, по-видимому, не очень сильно выражена; во всяком случае, в нее не входит величина  $W_e$ .

Рэндльса [20, 21]), находим, что  $W_e^s$  при этом потенциале  $2^* \approx 2,5$  В. На основании этой величины и предполагая, что к границе ртуть/раствор применимы обычные закономерности термоэлектронной эмиссии из металлов в вакуум, можно было бы ожидать, что при  $\phi = -\phi_0 = -2,2$  В ток эмиссии электронов в раствор достигнет величины порядка  $10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>. На опыте такой эффект не наблюдается;  $W_e^s$  при  $\phi = \phi_0$  должно, вероятно, несколько превышать 3 В. Пока не представляется возможным определить, с каким именно из принятых нами при расчете грубых приближений и допущений связано это расхождение.

<sup>2\*</sup> Используемая в расчете энергии гидратации электрона относится к локализованному состоянию электрона в воде, тогда как при термоэмиссии первично образуется делокализованный электрон, и именно его энергия определяет работу выхода, входящую в уравнение термоэмиссии. Эта величина была определена из фотоэмиссионных измерений и оказалась равной 2,95 эВ при  $\phi_0$  ртути, т. е. практически совпадающей с данной выше оценкой. Правильная величина работы выхода была использована в дальнейшем для оценки тока термоэмиссии в работе А. Н. Фрумкина и А. М. Бродского. См. следующую книгу избранных трудов А. Н. Фрумкина «Перенапряжение водорода». — *Примеч. редкол.*

<sup>5</sup> Х. Дамс и Дж. Бокрис [7] рассматривают реакции окисления, а не восстановления, поэтому знак перед  $W_e$  обратный.

**Электровосстановление анионов.** Логарифмируя правую часть уравнения (2) и обобщая его на случай частицы с зарядом  $n$ , получаем для плотности тока  $i$  [26, 27]

$$\ln i = \frac{\alpha(-\varphi F + g)}{RT} + \frac{(\alpha - n)F\psi_1}{RT} + \ln c + \text{const}, \quad (13)$$

где  $c$  — концентрация реагирующей частицы и  $g$  — некулоновская часть свободной энергии десорбции продукта реакции.

Уравнение (13) в отсутствие концентрационной поляризации применимо к необратимой реакции первого порядка, если стадией, определяющей скорость процесса, является перенос электрона, специфическая (некулоновская) адсорбция реагирующей частицы отсутствует и заполнение поверхности электрода продуктами реакции мало. Согласно сказанному выше, в первом приближении можно пренебречь зависимостью  $\text{const}$  от природы металла. Первое слагаемое в правой части (13) содержит величину  $\varphi$ , отнесенную к постоянному электроду сравнения; это слагаемое учитывает, в духе теории переходного комплекса, зависимость кинетики электрохимического процесса от его термодинамики с той степенью точности, которая возможна без учета строения двойного слоя. Второе слагаемое, содержащее величину  $\psi_1$ , для данного простейшего случая выражает влияние адсорбционных факторов; это слагаемое исчезает в точке нулевого заряда и должно иметь значения, мало зависящие от природы металла при потенциалах, равноотстоящих от точки нулевого заряда (см. ниже). Таким образом, согласно (13), для сопоставления поведения двух электродов приходится использовать как обычную шкалу потенциалов, так и шкалу потенциалов, отнесенных к соответствующим точкам нулевого заряда.

Из уравнения (13) в случае отсутствия специфической адсорбции продукта реакции ( $g = 0$ ) следует, что

$$\ln i + \frac{n\psi_1 F}{RT} = -\frac{\alpha F}{RT} (\varphi - \psi_1) + \ln c + \text{const}. \quad (14)$$

Согласно (14), поляризационная кривая в координатах  $\ln i + n\psi_1 F/RT$ ,  $(\varphi - \psi_1)$  — исправленная тафелевская зависимость — в первом приближении не должна зависеть от материала электрода, на что указали П. Делахей и сотр. [28]. Опытных данных, которые позволили бы проверить этот вывод, однако, пока еще очень мало [27—29]. Необходимость выполнения условия  $g = 0$  ограничивает применимость указанного критерия к реакциям восстановления анионов при отрицательных зарядах электрода.

При оценке целесообразности отнесения потенциала электрода к потенциалу нулевого заряда мы предполагали до сих пор, что при потенциалах, равноотстоящих от точек нулевого заряда, значения  $\psi_1$  на различных электродах равны или близки между собой, что указывает на сходное строение двойного электрического слоя. Аналогичное допущение делается и в других случаях использования потенциалов нулевого заряда в электрохимической кинетике. Исследование электрокапиллярного поведения галлия [30] показало, однако, что это допущение не всегда оправдывается. Так, разность потенциалов нулевого заряда ртути и галлия составляет 0,51 В, в то время как разность потенциалов, соответствующих одинаковым достаточно высоким отрицательным зарядам поверхности ртути и галлия, равна 0,17 В. Это явление было объяснено различной зависимостью ориентировки молекул воды от потенциала на обоих электродах. Независимо от правильности этого объяснения возможность такого явления может привести к необходимости внесения дополнительных поправок

при использовании значений потенциала нулевого заряда в электрохимической кинетике.

Реакции с участием адсорбированных нейтральных молекул. Другим случаем, который следует здесь рассмотреть, является кинетика процесса электронного перехода к нейтральной молекуле в адсорбированном состоянии. Примем, что величиной  $\psi_1$  можно пренебречь и что заполнение поверхности адсорбированным веществом мало. Зависимость адсорбции органических молекул от потенциала при заданной их концентрации в растворе выражается колоколообразной кривой, максимум которой лежит вблизи потенциала нулевого заряда, хотя, вообще говоря, и не совпадает с ним [31, 32]. Учитывая эту зависимость адсорбции от потенциала, получаем с учетом указанных выше условий [33, 34]

$$\ln i = -\frac{\alpha\varphi^F}{RT} - [2RT\Gamma_{\infty}(C - C')]^{-1} [C(\varphi - \varphi_0) - C'(\varphi - \varphi_N)]^2 + \ln c + \frac{g_{\max}}{RT} + \text{const}, \quad (15)$$

где  $\Gamma_{\infty}$  — предельная величина адсорбции исходного вещества;  $C$  — емкость двойного электрического слоя<sup>6</sup>;  $C'$  — емкость двойного электрического слоя при заполнении поверхности адсорбированными частицами;  $\varphi_N$  — потенциал нулевого заряда в тех же условиях;  $g_{\max}$  — величина свободной энергии десорбции адсорбированной частицы в переходном состоянии реакции при потенциале, при котором величина адсорбции максимальна<sup>7</sup>. Правильнее было бы относить не только  $g_{\max}$ , но и другие величины, входящие в уравнение (15), как то:  $\Gamma_{\infty}$ ,  $\varphi_N$  и  $C'$  — не к исходному, а к переходному состоянию реакции. В случае частиц значительных размеров вызванная этим ошибка должна быть, однако, невелика.

В правую часть (15), наряду с первым слагаемым, содержащим потенциал  $\varphi$ , измеренный относительно постоянного электрода сравнения, как и в случае уравнения (13), входит второе слагаемое, зависящее от  $(\varphi - \varphi_0)$  и  $(\varphi - \varphi_N)$ , т. е. от потенциала, измеренного относительно точек нулевого заряда для незаполненной и заполненной поверхности. Входящая в третье слагаемое величина  $g_{\max}$  является мерой электрохимической активности электрода. Вопрос о потенциалах, при которых следует сравнивать кинетику процессов на различных электродах, и в этом случае не получает однозначного решения. При потенциалах, равноотстоящих от  $\varphi_0$ , в частности  $\varphi = \varphi_0$ , адсорбция протекает при сравнимых условиях. Однако сопоставление скоростей электронного перехода, отнесенных к одинаковой величине адсорбции, должно производиться при  $\varphi = \text{const}$ , если не вводить поправки на работу выхода электрона или на положение точки нулевого заряда, как указано выше. Только в случае процесса, скорость которого определяется предшествующей химической стадией, сравнение скоростей при потенциалах нулевого заряда дает полную картину.

**Влияние адсорбции частиц, не участвующих в процессе.** Мы до сих пор не рассматривали влияние, которое может оказать на адсорбцию реагирующей частицы и на кинетику электрохимического процесса присутствие в поверх-

<sup>6</sup> Приведенные здесь соотношения выведены при допущении  $C = \text{const}$ , что является грубым приближением. Зависимость адсорбции от потенциала для общего случая разобрана в [32].

<sup>7</sup> Если  $g_0$  обозначает эту же величину при  $\varphi = \varphi_0$ , то в том же приближении

$$g_{\max} = g_0 + \frac{1/2 (C')^2 (\varphi_N - \varphi_0)^2}{\Gamma_{\infty} (C - C')} \quad (16)$$

ностом слое посторонних адсорбированных частиц, например анионов галогенов, органических катионов, используемых в качестве ингибиторов, и т. д. В ряде случаев имеется ясно выраженная зависимость адсорбции этих частиц от знака и величины заряда поверхности и, следовательно, при выяснении факторов, определяющих кинетику процесса, основное внимание должно быть уделено положению точки нулевого заряда. Поскольку примеры такого рода адсорбционных эффектов в последнее время неоднократно рассматривались в литературе [1, 6, 35, 36], нет необходимости здесь на них подробнее останавливаться.

Несколько иная картина наблюдается в случае адсорбции атомарного водорода и кислорода, присутствующих в определенных интервалах потенциалов на поверхности многих электродов, например платины, в значительной концентрации. Активность адсорбированного водорода и кислорода (или радикала  $\text{OH}$ ) в равновесии с раствором при заданной энергии адсорбции зависит, очевидно, от потенциала электрода по отношению к обратимому водородному или другому электроду сравнения в том же растворе. Вследствие полярности связи адсорбированных атомов с металлом положение точки нулевого заряда также оказывает влияние. Однако, хотя адсорбция водорода на платине в кислых растворах существенно зависит от строения двойного электрического слоя [36, 37], основное значение при данном рН раствора имеет величина  $\phi$ .

Заполнение поверхности адсорбированным водородом и кислородом затрудняет адсорбцию органических молекул. Разбор термодинамики адсорбции органического вещества на металле, адсорбирующем водород, был дан в [38]. Результат может быть представлен в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial g_{\text{орг}}}{\partial \phi}\right)_{\Gamma_{\text{орг}}} = \left(\frac{\partial q}{\partial \Gamma_{\text{орг}}}\right)_{\phi} - F \left(\frac{\partial A_{\text{H}}}{\partial \Gamma_{\text{орг}}}\right)_{\phi}. \quad (17)$$

Здесь  $g_{\text{орг}}$  — стандартная свободная энергия десорбции органического вещества;  $q$  — заряд единицы поверхности;  $A_{\text{H}}$  — адсорбированное количество атомарного водорода, не поступающего в объем раствора в виде ионов (на  $\text{см}^2$ ) и  $\Gamma_{\text{орг}}$  — гиббсовская адсорбция органического вещества на  $\text{см}^2$  (полагая  $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ ). Уравнение (17) выведено в предположении обратимости адсорбции органического вещества, которое далеко не всегда выполняется при адсорбции органических веществ на металлах группы платины, однако является неизбежной предпосылкой термодинамической трактовки вопроса. Первое слагаемое правой части уравнения (17) отражает эффекты, связанные с существованием двойного электрического слоя; учет этого слагаемого приводит к соотношениям, использованным при выводе уравнения (15). Ориентировочный расчет показывает, однако, что при заметной адсорбции водорода второе слагаемое должно существенно превалировать над первым. Наличие этого слагаемого в уравнении (17) приводит к снижению адсорбции органического вещества по мере увеличения заполнения поверхности водородом. Аналогичный эффект вызывает появление на поверхности адсорбированного кислорода<sup>8</sup>. Поэтому на металлах,

<sup>8</sup> Для электрода, обратимо адсорбирующего кислород и органическое вещество и функционирующего как кислородный электрод, мы имели бы вместо (17)

$$\left(\frac{\partial g_{\text{орг}}}{\partial \phi}\right)_{\Gamma_{\text{орг}}} = \left(\frac{\partial q}{\partial \Gamma_{\text{орг}}}\right)_{\phi} + 2F \left(\frac{\partial A_0}{\partial \Gamma_{\text{орг}}}\right)_{\phi}, \quad (18)$$

где  $A_0$  — количество грамм-атомов кислорода, адсорбированных на  $\text{см}^2$  поверхности, не поступающих в объем раствора в виде ионов  $\text{OH}^-$ .

адсорбирующих водород и кислород, следует ожидать максимума адсорбции органических молекул в области потенциалов, в которой заполнение поверхности адсорбированным водородом и кислородом минимально, или, по крайней мере, сдвига потенциала максимальной адсорбции от точки нулевого заряда в сторону этой области потенциалов<sup>9</sup>.

Подводя итог изложенному выше, приходим к заключению, что для сравнения электрохимической характеристики двух электродов можно исходить как из значений скорости процесса электронного перехода при одинаковых значениях потенциала, так и из значений, относящихся к точке нулевого заряда. В первом случае при сравнении следует внести поправку, связанную с различной величиной адсорбции реагирующей частицы или различным значением  $\psi_1$ -потенциала при заданном  $\phi$ -потенциале. Во втором случае условия адсорбции на обоих электродах делаются близкими, однако для рационального сопоставления кинетики электронного перехода необходимо наблюдать скорость в случае реакции электровосстановления исправить с помощью множителя  $\exp(\alpha\phi F/RT)$ . В этом случае следует также учесть возможное влияние на величину адсорбции реагирующей частицы присутствия на поверхности электрода адсорбированного водорода или кислорода.

Выражаю благодарность В. Г. Левичу, Л. И. Кристалику и Б. Б. Дамаскину за участие в обсуждении этой работы<sup>10</sup>.

Институт электрохимии Академии наук СССР

Поступила 24 ноября 1964 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Антропов Л. И. — Тр. Ереван. политехн. ин-та, 1946, № 2, с. 97—110; В кн.: Труды IV совещ. по электрохимии. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 34—41; In: Kinetics of electrode processes and null points of metals. New Delhi: Coun. Sci. Indian Res., 1960; Журн. физ. химии, 1950, т. 24, № 12, с. 1428—1436; 1951, т. 25, № 12, с. 1494—1502; 1963, т. 37, № 5, с. 965—978; Укр. хим. журн., 1963, т. 29, № 6, с. 557—565.
2. Grahame D. C. — Chem. Rev., 1947, vol. 41, N 3, p. 441—501.
3. Frumkin A. — Ztschr. phys. Chem. A, 1933, Bd. 164, N 1/2, S. 121—133.
4. Bockris J. O' M., Potter E. — J. Electrochem. Soc., 1952, vol. 99, N 4, p. 169—186.
5. Parsons R. — Trans. Faraday Soc., 1951, vol. 47, N 12, p. 1332—1344.
6. Frumkin A. — In: Advances in electrochemistry and electrochemical engineering/Ed. P. Delahay. N. Y., L.: Intersci. Publ., 1961, vol. 1, p. 65—121.
7. Dams H., Bockris J. O' M. — J. Electrochem. Soc., 1964, vol. 111, N 6, p. 728—736.

<sup>9</sup> Изложенные соображения, по-видимому, могут иметь значение при истолковании некоторой части результатов, полученных Дж. Бокрисом, М. Гринем и Д. Свинкельсом [39], изучившими зависимость адсорбции нафталина на ряде металлов от потенциала и состава раствора. Согласно этим авторам, максимум адсорбции на платине в кислых растворах лежит при 0,1—0,4 В по н. в. э. в зависимости от концентрации нафталина, в то время как  $\phi_0 = 0,11 \div 0,17$  В [40]. В щелочных растворах максимум адсорбции лежит при —0,4 В по н. в. э., что авторы сопоставляют с данными В. Л. Хейфеца и Б. С. Красикова [41], согласно которым этот же потенциал соответствует точке нулевого заряда. В действительности в щелочных растворах, не содержащих сильно адсорбирующихся на платиновом электроде анионов, невозможно определить положение точки нулевого заряда в обычном смысле этого слова, так как заряд поверхности в интервале потенциалов от —0,7 до +0,5 В остается отрицательным (электрод адсорбирует катионы) и изменение потенциала определяется, по-видимому, в основном изменением дипольного момента связи между платиной и хемосорбированными атомами водорода и кислорода [40, 42]. По крайней мере, такой вывод неизбежен, если не приписывать высокой специфической адсорбируемости иону  $\text{OH}^-$ .

<sup>10</sup> Когда настоящая работа была уже подготовлена к опубликованию, я получил возможность благодаря любезности д-ра Р. Парсонса ознакомиться с его статьей [43], результаты которой, хотя и выведены несколько иным путем, в ряде случаев совпадают с нашими.

8. *Frumkin A., Gorodetskaja A.*— Ztschr. phys. Chem., 1928, Bd. 136, N 6, S. 451—472; В кн.: *Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н.* Кинетика электродных процессов. М.: Изд-во МГУ, 1952, с. 32; *Frumkin A.*— J. Electrochem. Soc., 1960, vol. 107, N 5, p. 461—472.
9. *Темкин М. И.*— Изв. АН СССР. ОХН, 1946, № 3, с. 235—244.
10. *Новаковский В. М., Укше Е. А., Левин А. И.*— Журн. физ. химии, 1955, т. 29, № 10, с. 1847—1853.
11. *Васенин Р. М.*— Журн. физ. химии, 1953, т. 27, № 6, с. 878—890; 1954, т. 28, № 9, с. 1672—1675.
12. *Jakuszewski B.*— Bull. Acad. pol. sci. Ser. chim., 1961, vol. 9, N 1, p. 11—15.
13. *Rüetschi P., Delahay P.*— J. Chem. Phys., 1955, vol. 23, N 1, p. 195—199; N 6, p. 1167—1168.
14. *Horiuti J., Polanyi M.*— Acta physicochim. URSS, 1935, vol. 2, N 4, p. 505—532.
15. *Темкин М. И., Фрумкин А. Н.*— Журн. физ. химии, 1955, т. 29, № 8, с. 1513—1626; наст. кн., ст. 7; 1956, т. 30, № 5, с. 1162—1168.
16. *Butler J., Macrides A.*— Trans. Faraday Soc., 1964, vol. 60, N 501, p. 1664—1576.
17. *Полторах О. М.*— Журн. физ. химии, 1954, т. 28, № 10, с. 1845—1853; 1955, т. 29, № 12, с. 2249—2255.
18. *Bockris J. O' M., Wroblowa H.*— J. Electroanal. Chem., 1964, vol. 7, N 6, p. 428—451.
19. *Bazendale J.*— Radiat. Res. Suppl., 1964, vol. 4, p. 139—140.
20. *Randles J.*— Trans. Faraday Soc., 1956, vol. 52, N 408, p. 1573—1581.
21. *Frumkin A.*— Electrochim. acta, 1960, vol. 2, N 4, p. 351—354.
22. *Хейфец В., Полякова М.*— Журн. прикл. химии, 1949, т. 22, № 8, с. 801—808.
23. *Васенин Н.*— Журн. физ. химии, 1956, т. 30, № 3, с. 629—638.
24. *Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М.*— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, № 12, с. 2140—2145; *Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М., Чизмаджев Ю. А.*— Журн. физ. химии, 1964, т. 38, № 5, с. 1195—1202.
25. *Догонадзе Р. Р., Чизмаджев Ю. А.*— Докл. АН СССР, 1962, т. 145, № 4, с. 849—852; *Levich V. G.*— In: Advances in electrochemistry and electrochemical engineering/Ed. P. Delahay. N. Y. etc.: Intersci. Publ., 1966, vol. 4, p. 249—371.
26. *Фрумкин А. Н., Флорианович Г. М.*— Докл. АН СССР, 1951, т. 80, № 6, с. 907—910; *Флорианович Г. М., Фрумкин А. Н.*— Журн. физ. химии, 1955, т. 29, № 10, с. 1827—1846.
27. *Фрумкин А. Н., Петрий О. А., Николаева-Федорович Н. В.*— Докл. АН СССР, 1962, т. 147, № 4, с. 878—881; *Electrochim. acta*, 1963, vol. 8, N 4, p. 177—192; *Петрий О. А., Фрумкин А. Н.*— Докл. АН СССР, 1962, т. 146, № 5, с. 1121—1124; наст. кн., ст. 12; 1962, т. 147, № 2, с. 418—421.
28. *Asada K., Delahay P., Sundaram A.*— J. Amer. Chem. Soc., 1961, vol. 83, N 16, p. 3396—3400; *Delahay P., Kleinerman M.*— J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, N 17, p. 4509—4514.
29. *Рыбаков Б. Н., Николаева-Федорович Н. В., Жутаева Г. В.*— Журн. физ. химии, 1964, т. 38, № 2, с. 500—503.
30. *Фрумкин А. Н., Григорьев Н. Б., Багоцкая И. А.*— Докл. АН СССР, 1964, т. 157, № 4, с. 957—960; *Фрумкин А. Н., Поляновская Н. С., Григорьев Н. Б.*— Докл. АН СССР, 1964, т. 157, № 6, с. 1455—1458; *Frumkin A., Polianovskaya N., Grigoriev N., Bagotskaya I.*— *Electrochim. acta*, 1965, vol. 10, N 8, p. 793—802.
31. *Фрумкин А. Н.*— В кн.: Сборник работ по чистой и прикладной химии/Под ред. А. Н. Баха. М.: НТО ВСНХ, 1926, с. 3—12. (Тр. Хим. ин-та им. Л. Я. Карпова; Вып. 5); *Frumkin A.*— Ztschr. phys., 1926, Bd. 35, N 10, S. 792—802.
32. *Frumkin A., Damaskin B.*— In: Modern aspects of electrochemistry/Ed. J. O' M. Bockris, B. E. Conway. N. Y.: Acad. press, 1964, vol. 3, p. 149—223.
33. *Эрилер Б. В., Теодорадзе Г. А., Майрановский С. Г.*— Докл. АН СССР, 1962, т. 145, № 6, с. 1324—1327.
34. *Frumkin A.*— *Electrochim. acta*, 1964, vol. 9, N 4, p. 465—476.
35. *Фрумкин А. Н.*— Успехи химии, 1955, т. 24, № 8, с. 933—950; *Ztschr. Electrochem.*, 1955, Bd. 59, № 7/8, S. 807—822; In: Electrical phenomena and solid/liquid interface: The Proc. of the second Intern. congress of surface activity. L.: Butterworths sci. publ., 1957, vol. 3, p. 58—66; *Trans. Faraday Soc.*, 1959, vol. 55, N 433, p. 156—167.
36. *Frumkin A.*— In: Advances in electrochemistry and electrochemical engineering/Ed. P. Delahay. N. Y.; L.: Intersci. publ., 1963, vol. 3, p. 287—391.
37. *Фрумкин А. Н., Шлыгин А.*— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1936, № 5, с. 773—791; *Acta physicochim. URSS*, 1936, vol. 5, N 6, p. 819—840.
38. *Фрумкин А. Н.*— Докл. АН СССР, 1964, т. 154, № 6, с. 1432—1433.
39. *Bockris J. O' M., Green M., Swinkels D.*— J. Electrochem. Soc., 1964, vol. 111, N 6, p. 743—748.

40. Казаринов В. Е., Балашова Н. А.— Докл. АН СССР, 1964, т. 157, № 5, с. 1174—1177;  
*Shlygin A. I., Frumkin A. N., Medvedovskii V. A.*— Acta physicochim. URSS, 1936, vol. 4,  
N. 6, S. 911—928.
41. Хейфец В. Л., Красиков Б. С.— Журн. физ. химии, 1957, т. 31, № 9, с. 1992—1998.
42. *Kasarinov V. E.*— Ztschr. phys. Chem., 1964, Bd. 226, N 3/4, S. 167—174.
43. *Parsons R.*— Surface Sci., 1964, vol. 2, p. 418—435.