

УДК 541.13

О ЗАВИСИМОСТИ ПОТЕНЦИАЛА ВОДОРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА ОТ pH И СОСТАВА РАСТВОРА В ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Р. В. Марвет

*Институт электрохимии Академии наук СССР, Москва
Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова*

Рассмотрены термодинамические соотношения, позволяющие связать изменение потенциала платинового водородного электрода при изменении pH и состава раствора в изоэлектрических условиях с зависимостью адсорбции катионов и анионов от потенциала электрода. Предложено физическое истолкование входящих в термодинамические соотношения величин на основе определенной модели двойного слоя на границе водородный электрод/раствор. Показано, к каким изменениям в выведенных соотношениях приводит учет присутствия растворенного водорода.

В то время как применение гиббсовской термодинамики поверхностных явлений к ртутному и другим электродам из жидких металлов получило подтверждение на опыте и является в настоящее время общепризнанным, вопрос о возможности аналогичной трактовки электрокапиллярных явлений на поверхности платинового водородного электрода был мало затронут в литературе. Первая попытка в этом направлении была сделана Фрумкиным и Шлыгиным [1], однако полученное ими соотношение было представлено в форме, неудобной для опытной проверки, и последняя могла быть выполнена лишь полуколичественно. Ряд термодинамических соотношений был рассмотрен Фрумкиным, Балашовой и Казариновым [2]. Фрумкиным [3] было выведено уравнение для зависимости потенциала водородного электрода от pH раствора в изоэлектрических условиях. В настоящей работе мы хотим еще раз вернуться к некоторым из этих соотношений, уделив особое внимание физическому истолкованию входящих в термодинамические соотношения величин.

Мы примем, что платиновый водородный электрод можно рассматривать как обратимый по отношению к реакции ионизации адсорбированного водорода и разряда ионов водорода, и ограничимся случаем раствора бинарного электролита. Предположение об обратимости практически выполняется для платинированного платинового электрода, если раствор не содержит ионов, обнаруживающих сильно выраженную специфическую адсорбцию [2] (J^- , Tl^+), в интервале потенциалов, ограниченном с положительной стороны появлением на поверхности адсорбированного кислорода. Предположим также сначала, что количеством водорода, растворенного в объеме раствора и в металле, можно пренебречь по сравнению с количеством водорода на поверхности электрода и что концентрация ионов водорода в растворе мала по сравнению с концентрацией других катионов, так что химический потенциал других катионов и анионов C^+ и A^- остается практически постоянным при изменении концентрации ионов водорода.

Состояние рассматриваемой системы можно определить химическими потенциалами атомарного водорода μ_H , иона водорода μ_H^+ и ионов электролита μ_s . В качестве компонентов, из которых мы будем строить пограничный слой, выберем атомы H, ионы H^+ , C^+ , A^- и молекулы воды H_2O *. Обозначим через G_H , G_H^+ , G_C^+ и G_{A^-} поверхностные плотности компонентов

* Систему можно было бы также строить из ионов H^+ и электронов (вместо ионов H^+ и атомов H). В конечном счете при этом получаются те же результаты.

системы в смысле Гиббса, т. е. количества вещества, которые необходимо добавить в систему, чтобы состав объемной фазы оставался постоянным при увеличении поверхности на единицу. Положение поверхности раздела определим условием $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0$. Величины Γ и μ будем выражать в электрических единицах. Существенно, что величина Γ_{H} включает как то количество водорода, который адсорбируется в виде атомов на поверхности платины, так и то количество, которое тратится в результате ионизации при образовании единицы поверхности. Это именно та величина, которую мы нашли бы на опыте, если бы непосредственно определили адсорбцию водорода на погруженном в раствор электроде экспериментальным путем при заданных μ_{H} и μ_{H}^+ .

Величина $-\Gamma_{\text{H}}$ выражает запас электричества на единицу поверхности электрода (знак минус связан с тем, что ионизация атома Н приводит к появлению отрицательного заряда). Подобным же образом общее количество отрицательного электричества, запасенное на отрицательном электроде свинцового аккумулятора, определяется количеством осажденного свинца, исправленным на отрицательный заряд металлической обкладки двойного слоя. В этом смысле величину $-\Gamma_{\text{H}}$ можно назвать полным зарядом единицы поверхности электрода. Γ_{H} остается постоянным при разомкнутой цепи, если доставка электрохимически активных веществ к электроду исключена. Обозначим далее через σ поверхностную плотность свободной энергии, через φ_r — потенциал электрода, измеренный по отношению к водородному электроду в том же растворе, находящемся в равновесии с H_2 при атмосферном давлении, через φ — потенциал электрода, измеренный по отношению к нормальному водородному электроду, и через Q — количество электричества, которое нужно сообщить электроду, чтобы сместить его потенциал при постоянном μ_{H}^+ и μ_s от некоторого начального значения φ_r до заданного. Между приведенными величинами существует ряд соотношений, а именно:

$$(d\varphi_r)_{\mu_{\text{H}}^+, \mu_s} = -(d\mu_{\text{H}})_{\mu_{\text{H}}^+, \mu_s}, \quad (1)$$

$$(d\varphi)_{\mu_s} = (d\mu_{\text{H}^+})_{\mu_s} - (d\mu_{\text{H}})_{\mu_s} = (d\mu_{\text{H}^+})_{\mu_s} + (d\varphi_r)_{\mu_s}, \quad (2)$$

$$\Gamma_{\text{H}^+} = \Gamma_{\text{A}^-} - \Gamma_{\text{C}^+}, \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial \Gamma_{\text{H}}}{\partial \varphi_r}\right)_{\mu_{\text{H}}^+, \mu_s} = -\left(\frac{\partial Q}{\partial \varphi_r}\right)_{\mu_{\text{H}}^+, \mu_s}, \quad (4)$$

$$d\sigma = -\Gamma_{\text{H}}d\mu_{\text{H}} - \Gamma_{\text{H}^+}d\mu_{\text{H}^+} - (\Gamma_{\text{C}^+} + \Gamma_{\text{A}^-})d\mu_s. \quad (5)$$

Уравнения (1) и (2) выражают условие равновесия между электродом и раствором, уравнение (3) — условие сохранения электронейтральности раствора в процессе адсорбции. Уравнение (5) есть гиббсовское выражение для полного дифференциала поверхностной свободной энергии применительно к рассматриваемому случаю. Уравнение (4) вытекает из того, что сказано выше о значении величины Γ_{H}^* .

* Правильность соотношения (4) можно также показать с помощью следующего воображаемого кругового процесса. Переведем электрод вдоль кривой заряжения при постоянном составе раствора из состояния I в состояние II, которым соответствуют значения $(\mu_{\text{H}})_I$ и $(\mu_{\text{H}})_{II}$. При этом затрачивается количество электричества $(Q_{II} - Q_I)S = \Delta QS$ (S — поверхность электрода). Обратный переход из состояния II в состояние I произведем иным путем, а именно, сократим поверхность электрода в состоянии II до величины бесконечно малой по сравнению с S . При этом, по определению, освободится количество водорода, эквивалентное $(\Gamma_{\text{H}})_{II}S$. Переведем электрод с уменьшенной поверхностью в состояние I вдоль кривой заряжения. Затратой электричества в этом случае можно пренебречь. Замкнем цикл, доведя поверхность электрода вновь до S . При этом затрачивается количество водорода, эквивалентное $(\Gamma_{\text{H}})_IS$. Таким образом,

$$(\Gamma_{\text{H}})_IS - (\Gamma_{\text{H}})_{II}S = \Delta QS$$

или

$$\Delta \Gamma_{\text{H}} = -\Delta Q.$$

Используя свойства полного дифференциала, получаем из уравнений (5), (1) и (3) путем элементарных преобразований

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \mu_{H^+}} \right)_{\Gamma_{H^+}, \mu_s} &= \left(\frac{\partial \Gamma_{H^+}}{\partial \varphi_r} \right)_{\mu_{H^+}, \mu_s} / \left(\frac{\partial \Gamma_H}{\partial \varphi_r} \right)_{\mu_{H^+}, \mu_s} = \left(\frac{\partial \Gamma_{H^+}}{\partial \Gamma_H} \right)_{\mu_{H^+}, \mu_s} = \\ &= \left(\frac{\partial \Gamma_{A^-}}{\partial \Gamma_H} \right)_{\mu_{H^+}, \mu_s} - \left(\frac{\partial \Gamma_{C^+}}{\partial \Gamma_H} \right)_{\mu_{H^+}, \mu_s}. \end{aligned} \quad (6)$$

Вывод уравнения (6) был уже дан в [3] *. Из уравнений (5) и (1) следует

$$\left(\frac{\partial \Gamma_H}{\partial \mu_s} \right)_{\mu_{H^+}, \mu_H} = - \left(\frac{\partial \Gamma_{C^+}}{\partial \varphi_r} \right)_{\mu_{H^+}, \mu_s} - \left(\frac{\partial \Gamma_{A^-}}{\partial \varphi_r} \right)_{\mu_{H^+}, \mu_s}. \quad (7)$$

Далее,

$$\left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \mu_s} \right)_{\Gamma_H, \mu_{H^+}} = - \left(\frac{\partial \Gamma_H}{\partial \mu_s} \right)_{\mu_{H^+}, \varphi_r} / \left(\frac{\partial \Gamma_H}{\partial \varphi_r} \right)_{\mu_{H^+}, \mu_s}. \quad (8)$$

Из (7) и (8) получаем

$$\left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \mu_s} \right)_{\Gamma_H, \mu_{H^+}} = \left(\frac{\partial \Gamma_{C^+}}{\partial \Gamma_H} \right)_{\mu_{H^+}, \mu_s} + \left(\frac{\partial \Gamma_{A^-}}{\partial \Gamma_H} \right)_{\mu_{H^+}, \mu_s}, \quad (9)$$

или, согласно (2),

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu_s} \right)_{\Gamma_H, \mu_{H^+}} = \left(\frac{\partial \Gamma_{C^+}}{\partial \Gamma_H} \right)_{\mu_s, \mu_{H^+}} + \left(\frac{\partial \Gamma_{A^-}}{\partial \Gamma_H} \right)_{\mu_s, \mu_{H^+}}. \quad (9a)$$

Уравнение (9) аналогично уравнению

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu_s} \right)_{\varepsilon} = - \left(\frac{\partial \Gamma_{C^+}}{\partial \varepsilon} \right)_{\mu_s} - \left(\frac{\partial \Gamma_{A^-}}{\partial \varepsilon} \right)_{\mu_s}, \quad (10)$$

(где ε — заряд металлической обкладки двойного слоя), известному из термодинамической теории электрокапиллярности [4, 5]. Однако в то время, как в (10) рассматривается изменение φ с μ_s при постоянном ε , в (9a) постоянной следует принять величину Γ_H . В термодинамической теории электрокапиллярности в случае Pt водородного электрода последняя играет, таким образом, ту же роль, что и величина ε в теории электрокапиллярности идеально поляризуемого ртутного электрода **. В частности, максимуму σ , φ -кривой в случае Pt водородного электрода соответствует не $\varepsilon = 0$, а $\Gamma_H = 0$ [2] ***. Входящие в уравнение (6) величины $\partial \Gamma_H / \partial \varphi_r$ и $\partial \Gamma_{H^+} / \partial \varphi_r$ могут быть найдены из опыта, первая величина — из равновесных кривых заряжения, вторая — из зависимости изменения рН раствора, наблюдаемого при соприкосновении его с электродом, от потенциала [1, 7]. Можно также фиксировать состояния системы, для которых $\Gamma_H = 0$ или $\Gamma_{H^+} = 0$, а следовательно, найти и абсолютные значения Γ_H и Γ_{H^+} для любого φ [1].

Правильность выведенных выше термодинамических соотношений не зависит от истолкования физического смысла этих величин. Однако если

* Для водородного электрода, погруженного в раствор кислоты НА без добавки посторонних катионов, аналогичным путем можно получить

$$\left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \mu_{\pm}} \right)_{\Gamma_H} = 2 \left(\frac{\partial \Gamma_{H^+}}{\partial \Gamma_H} \right)_{\mu_{\pm}}, \quad (6a)$$

где $\mu_{\pm}$ — средний химический потенциал ионов кислоты.

** Водородный электрод не является идеально поляризуемым в том смысле, который обычно вкладывается в этот термин в современной электрохимической литературе, поскольку на поверхности его может протекать электрохимическая реакция. Однако он является вполне поляризуемым (vollkommen polarisierbar) в том смысле, какой был вложен в этот термин Планком [6], а именно, состояние его полностью определяется количеством электричества, сообщенным начиная с некоторого исходного состояния. В этом ничего не изменится, если мы учтем и присутствие некоторого количества водорода, растворенного в электролите и в металле, при условии, что объем раствора ограничен и что между растворенным водородом и водородом, адсорбированным на поверхности, при всех изменениях состояния системы сохраняется равновесие.

*** Метод определения потенциала, соответствующего $\Gamma_H = 0$, указан в [1].

мы хотим связать эти величины с модельными представлениями о строении границы раздела, мы неизбежно должны выйти за рамки чисто термодинамических представлений.

Рассмотрим сперва величину $\Gamma_{H^+} = \Gamma_A - \Gamma_C$. Изменения концентрации ионов H^+ при соприкосновении раствора с электродом могут происходить как вследствие перехода иона H^+ раствора в состояние адсорбированного атома с появлением на поверхности положительного заряда, так и вследствие перехода иона H^+ в ионную обкладку двойного слоя (и соответствующих обратных процессов) *. Далее, адсорбированные ионы H^+ могут быть притянуты отрицательными зарядами поверхности или могут быть адсорбированы «специфически», сохраняя свой ионный характер. Последнее мало вероятно, так как в случае ртути ион H^+ ведет себя как ион Li^+ , т. е. не обнаруживает никаких признаков «специфической» адсорбируемости [9]. Как бы там ни было, мы не будем учитывать возможность появления в двойном электрическом слое образований, промежуточных между $N_{адс}$ и электростатически притянутыми ионами H^+ , и если в поверхностном слое все же имеются специфически адсорбированные ионы H^+ , мы будем рассматривать их как адсорбированные атомы, а заряд их причислять к заряду поверхности металла.

Далее мы предположим, что относительные концентрации ионов H^+ и других катионов в объеме раствора выбраны таким образом, чтобы можно было не учитывать электростатическую адсорбцию ионов H^+ наряду с величиной Γ_C . Мы предположим также, что все остальные ионы раствора, адсорбируясь, сохраняют свои заряды; иначе говоря, мы не будем присчитывать ту часть заряда этих ионов, которая при адсорбции переходит на металл, к заряду поверхности металла. В этом отношении наш способ расчета является условным и, несомненно, не соответствует реальной физической картине процесса, так как связь между Pt и ионами с сильно выраженной специфической адсорбируемостью, такими как J^- или Tl^+ , приближается к ковалентной **. Однако, судя по измерениям Лоренца [12], частичный перенос заряда происходит и при специфической адсорбции ионов на ртути, между тем перенесенный заряд и в этом случае не включается в заряд поверхности металла при рассмотрении строения двойного электрического слоя. Если сделать перечисленные допущения, то величина Γ_{H^+} делается идентичной ϵ — заряду обращенной к металлу обкладки двойного слоя на границе электрод / раствор:

$$\Gamma_{H^+} = \Gamma_A - \Gamma_C = \epsilon. \quad (11)$$

В отличие от Γ_H , величину Γ_{H^+} следовало бы назвать свободным зарядом поверхности. При этих предположениях величину Γ_H можно разбить на два слагаемых; одно слагаемое определяется адсорбцией водорода в виде

* Мы встречаемся здесь с той же трудностью, как и при рассмотрении двойного слоя на границе между амальгамой цинка и содержащим ионы Zn^{2+} раствором [8].

** Возможна и другая трактовка такого рода систем. Так, платиновый электрод в растворе, содержащем, например, ионы Na^+ , Cd^{2+} и SO_4^{2-} , можно рассматривать как платиново-кадмиевый, причисляя заряды адсорбированных ионов Cd^{2+} к зарядам поверхности металла (как мы это делали в случае ионов H^+) и считая, что ионная обкладка двойного слоя образована только ионами Na^+ и SO_4^{2-} . Такая трактовка приводит к формулировкам, качественно отличным от принятых в тексте. В то время как, согласно последним, адсорбция ионов Cd^{2+} смещает точку нулевого заряда Pt в положительную сторону [1], принимая, что кадмий адсорбируется в виде атомов, мы должны прийти к выводу о смещении нулевой точки в результате образования $Pt - Cd$ поверхностного сплава в отрицательную сторону. Аналогичная постановка вопроса уже возникала при рассмотрении адсорбции иода на железе и ее влияния на адсорбцию органических катионов [10]. До некоторой степени аналогичным является также сопоставление адсорбции ионов Tl из раствора на ртути, смещающей нулевую точку к более положительным ф, и адсорбции атомов Tl из амальгамы Tl , вызывающей обратный эффект [11]. В последнем случае мы можем, однако, задавать химический потенциал атомарной формы независимо от электродного потенциала, что невыполнимо в случае образования поверхностного сплава через адсорбцию ионов из раствора.

атомов Н, а другое — переходом водорода в виде ионов H^+ в объем раствора:

$$\Gamma_H = A_H - \Gamma_{H^+} = A_H - \varepsilon, \quad (12)$$

где A_H означает количество атомарного водорода, адсорбированного на $см^2$ поверхности, выраженное в электрических единицах. Увеличение Γ_{H^+} соответствует, очевидно, уменьшению Γ_H^* .

В случае адсорбции из подщелоченных растворов мы подобным же образом предполагаем, что ионы OH^- не входят в состав ионной обкладки двойного слоя, будучи вытеснены другими анионами, и что изменение концентрации ионов OH^- определяется изменением заряда поверхности, а следовательно, процессом ионизации адсорбированного водорода **.

Из уравнений (6) и (12) следует [4]

$$\left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \mu_{H^+}}\right)_{\Gamma_H, \mu_s} = 1 / \left[\left(\frac{\partial A_H}{\partial \Gamma_{H^+}}\right)_{\mu_{H^+}, \mu_s} - 1 \right], \quad (13)$$

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu_{H^+}}\right)_{\Gamma_H, \mu_s} = \left(\frac{\partial A_H}{\partial \Gamma_{H^+}}\right)_{\mu_{H^+}, \mu_s} / \left[\left(\frac{\partial A_H}{\partial \Gamma_{H^+}}\right)_{\mu_{H^+}, \mu_s} - 1 \right]. \quad (14)$$

Уравнение (6) и эквивалентные ему уравнения (13) и (14) доступны опытной проверке, так как все входящие в эти уравнения величины могут быть определены экспериментально ***. В этом смысле платинированный платиновый электрод выгодно отличается от ртутного, в случае которого проверка уравнения (10), однотипного с уравнением (6), может быть выполнена лишь с использованием данных, вычисленных из измерений пограничного натяжения или дифференциальной емкости. Для сопоставления с опытом уравнение (6) удобнее всего представить в виде

$$\left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \mu_{H^+}}\right)_{\Gamma_H, \mu_s} = - \left(\frac{\partial \Gamma_{H^+}}{\partial \varphi_r}\right)_{\mu_{H^+}, \mu_s} / \left(\frac{\partial Q}{\partial \varphi_r}\right)_{\mu_{H^+}, \mu_s}. \quad (15)$$

Экспериментальная проверка уравнения (15) для платинированного платинового электрода была выполнена в работе [14]. В случае раствора $1N KCl + 0,01N KCl$ найденная по уравнению (15) с использованием экспериментального значения Γ_{H^+} при $\varphi_r = 0$ зависимость Γ_{H^+} от φ_r оказалась в согласии с опытом, что доказывает применимость гиббсовской термодинамики к платиновому водородному электроду. Одновременно проведенные в [14] расчеты и измерения дали новый метод определения точки нулевого заряда.

Выведенные в настоящей работе соотношения и экспериментальное определение величин $(\partial \varphi_r / \partial \mu_{H^+})_{\Gamma_H, \mu_s}$ и $(\partial \varphi_r / \partial \mu_s)_{\Gamma_H, \mu_s}$ позволяют получить дополнительные сведения о строении границы раздела между платиновым электродом и раствором. Так, использование уравнения (15) позволяет, по-видимому, определить $\partial \Gamma_{H^+} / \partial \varphi_r$ с точностью, превышающей точность, достижимую при прямых измерениях. В сочетании с измерениями

* Соотношение $\Gamma_H = A_H - \varepsilon$ может быть также непосредственно получено из цикла, рассмотренного в примечании к соотношению (4).

** Ситуация в случае щелочных растворов является более сложной, чем в случае кислых, так как в определенном интервале потенциалов в щелочных растворах могут сосуществовать адсорбированные водород и кислород, как это явствует из формы кривых зарядения [13, 4], и изменение концентрации ионов OH^- можно с равным правом связать с появлением $O_{адс}$ или $OH_{адс}$ на поверхности. Это, однако, не отражается на формальной стороне расчета, поскольку одновременное присутствие $N_{адс}$ и $O_{адс}$ (или $OH_{адс}$) означает хемосорбцию воды и, следовательно, при выполнении условия $\Gamma_{H_2O} = 0$ увеличение Γ_O формально эквивалентно снижению Γ_H .

*** Для водородного электрода в растворе кислоты без добавки посторонних катионов величина Γ_{H^+} уже не может быть приравнена ε , так как ионы H^+ могут входить в состав ионной обкладки двойного слоя. Относящиеся к этому случаю соотношения будут рассмотрены в другом сообщении.

Γ_{H^+} при $\varphi_r = 0$ это позволит повысить точность определения Γ_{H^+} при любых φ_r , что было бы весьма желательно для нахождения величины $(\partial\Gamma_{H^+} / \partial\mu_{H^+})_{\mu_H}$. Последняя необходима для расчета представляющих интерес величин $X = (\partial\varphi / \partial A_H)_{\Gamma_{H^+}}$ и $Y = (\partial\varphi / \partial\Gamma_{H^+})_{A_H}$, определяющих, в какой мере потенциал на границе платиновый водородный электрод / раствор зависит от адсорбированных атомов и в какой мере — от двойного электрического слоя. Фрумкин и Шлыгин [1] для величин X и Y (уравнения (10) и (10а) цитируемой работы) были даны выражения, которые после некоторого преобразования могут быть представлены в виде

$$X = - \left[\left(\frac{\partial\Gamma_{H^+}}{\partial\mu_H} \right)_{\mu_{H^+}} + \left(\frac{\partial\Gamma_{H^+}}{\partial\mu_{H^+}} \right)_{\mu_H} \right] / Z, \quad (16)$$

$$X + Y = \left[\left(\frac{\partial\Gamma_H}{\partial\mu_H} \right)_{\mu_{H^+}} + \left(\frac{\partial\Gamma_{H^+}}{\partial\mu_H} \right)_{\mu_{H^+}} \right] / Z, \quad (17)$$

$$Z = \left(\frac{\partial\Gamma_H}{\partial\mu_H} \right)_{\mu_{H^+}} \left(\frac{\partial\Gamma_{H^+}}{\partial\mu_{H^+}} \right)_{\mu_H} - \left(\frac{\partial\Gamma_{H^+}}{\partial\mu_H} \right)_{\mu_{H^+}}^2. \quad (18)$$

Нахождение остальных входящих в уравнения (16) — (18) величин, кроме $(\partial\Gamma_{H^+} / \partial\mu_{H^+})_{\mu_H}$, трудностей не представляет.

Уравнение (9) до сих пор не подвергалось опытной проверке; весьма вероятно, что практически его удастся использовать только в случае не слишком сильной специфической адсорбции ионов нейтрального электролита. Сопоставление результатов измерения величин $(\partial\varphi_r / \partial\mu_{H^+})_{\Gamma_H, \mu_{H^+}}$ и $(\partial\varphi_r / \partial\mu_s)_{\Gamma_H, \mu_{H^+}}$ с учетом уравнений (6) и (9) позволило бы определить зависимость величин Γ_{C^+} и Γ_{A^-} от Γ_H , а следовательно, и от φ_r , и сравнить полученные результаты с результатами измерения адсорбции C^+ и A^- методом меченых атомов [15].

Выражение, аналогичное уравнению (6), нетрудно вывести и для кислородной части кривой заряжения платинового электрода. Возможно, что при не слишком положительных потенциалах ионизация адсорбированного кислорода протекает достаточно обратимо для того, чтобы эти соотношения можно было использовать хотя бы в виде первого приближения. В этом отношении некоторые другие металлы платиновой группы, как например иридий, возможно, имеют преимущества перед платиной.

Необходимо отдельно рассмотреть, к каким изменениям в выведенных соотношениях приводит учет водорода, растворенного в металле и в прилегающих к электроду слоях раствора. Рассмотрим поведение водородного электрода в условиях постоянства полного запаса электричества в виде электрохимически активного вещества — водорода и свободных зарядов поверхности, отбросив предположение, согласно которому количество растворенного водорода мало по сравнению с количеством адсорбированного, но предполагая наличие равновесия между растворенным и адсорбированным водородом. Обозначим объемную концентрацию растворенного в металле водорода, выраженную в электрических единицах, через c_H ; объем электрода, рассчитанный на единицу поверхности, — через v_s (то же рассуждение применимо и к водороду, растворенному в электролите, если v_s обозначает объем раствора, приходящийся на единицу поверхности электрода). Концентрацию нейтрального электролита будем считать постоянной ($\mu_s = \text{const}$). Введем функцию

$$\Pi_H = \Gamma_H + v_s c_H. \quad (19)$$

Состояние системы определяется двумя из трех переменных $\varphi_r = \text{const}$ — μ_H , Π_H , μ_{H^+} . Следовательно,

$$\left(\frac{\partial\varphi_r}{\partial\mu_{H^+}} \right)_{\Pi_H} = - \left(\frac{\partial\Pi_H}{\partial\mu_{H^+}} \right)_{\varphi_r} / \left(\frac{\partial\Pi_H}{\partial\varphi_r} \right)_{\mu_{H^+}} \quad (20)$$

Но так как c_H зависит только от μ_H , но не от μ_{H^+} , из (19), (4) и (1) следует

$$\left(\frac{\partial \Pi_H}{\partial \mu_{H^+}}\right)_{\varphi_r} = \left(\frac{\partial \Gamma_H}{\partial \mu_{H^+}}\right)_{\varphi_r} = -\left(\frac{\partial \Gamma_{H^+}}{\partial \varphi_r}\right)_{\mu_{H^+}}. \quad (21)$$

Из (20) и (21) следует

$$\left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \mu_{H^+}}\right)_{\Pi_H} = \left(\frac{\partial \Gamma_{H^+}}{\partial \varphi_r}\right)_{\mu_{H^+}} / \left(\frac{\partial \Pi_H}{\partial \varphi_r}\right)_{\mu_{H^+}}. \quad (22)$$

С учетом уравнений (19) и (12) уравнение (22) может быть еще записано в виде

$$\left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \mu_{H^+}}\right)_{\Pi_H} = 1 / \left(\frac{\partial \Pi_H}{\partial \Gamma_H}\right)_{\mu_{H^+}} = 1 / \left[\left(\frac{\partial A_H}{\partial \Gamma_{H^+}}\right)_{\mu_{H^+}} + v_s \left(\frac{\partial c_H}{\partial \Gamma_{H^+}}\right)_{\mu_{H^+}} - 1 \right].$$

Далее, очевидно,

$$\left(\frac{\partial \Pi_H}{\partial \varphi_r}\right)_{\mu_{H^+}} = \left(\frac{\partial \Gamma_H}{\partial \varphi_r}\right)_{\mu_{H^+}} + v_s \frac{\partial c_H}{\partial \varphi_r} = -\left(\frac{\partial Q}{\partial \varphi_r}\right)_{\mu_{H^+}}, \quad (24)$$

где Q , как и в уравнении (4), есть количество электричества, сообщаемое электроду для достижения потенциала φ_r , рассчитанное на единицу поверхности электрода. Из (22) и (23) следует

$$\left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \mu_{H^+}}\right)_{\Pi_H} = -\left(\frac{\partial \Gamma_{H^+}}{\partial \varphi_r}\right)_{\mu_{H^+}} / \left(\frac{\partial Q}{\partial \varphi_r}\right)_{\mu_{H^+}}. \quad (25)$$

Уравнение (25) отличается от уравнения (15), выведенного без учета присутствия растворенного водорода, только тем, что зависимость φ_r от μ_{H^+} рассматривается не при постоянном Γ_H , а при постоянном Π_H . Таким образом, присутствие растворенного в металле или электролите водорода не должно сказаться на результатах проверки уравнения (15), если только будет обеспечено сохранение равновесия между растворенным и адсорбированным водородом при всех изменениях состояния системы. Однако из уравнения (23) следует, что по мере роста величины v_s величина $(\partial \varphi_r / \partial \mu_{H^+})_{\Pi_H}$ должна приближаться к нулю, т. е. зависимость потенциала электрода от μ_{H^+} должна приближаться к зависимости, наблюдаемой для обычного водородного электрода.

Поступила
20 июля 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, Acta physicochim. URSS, 5, 819 (1936); А. Н. Фрумкин, Advances in Electrochem. P. Delahay ed., 3, 287 (1963), Interscience, N. Y.
2. А. Н. Фрумкин, Н. А. Балашова, В. Е. Казаринов, J. Electrochem. Soc., 113, 1011 (1966).
3. А. Н. Фрумкин, Электрохимия, 2, 387 (1966).
4. А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 30, 2066 (1956).
5. R. Parsons, Proc. Sec. Congr. Surf. Activity, Electrical Phenomena, Butterworths, London, 1957, p. 38.
6. M. Planck, Ann. Phys., N. F., 44, 385 (1891).
7. А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин, В. М. Медведовский, Acta physicochim. URSS, 4, 911 (1936).
8. А. Н. Фрумкин, Phil. Mag., 40, 363 (1920).
9. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Н. В. Николаева-Федорович, Докл. АН СССР, 137, 896 (1961).
10. З. А. Иофа, Э. И. Ляховецкая, К. Ш. Шарифов, Докл. АН СССР, 84, 543 (1952).
11. А. Н. Фрумкин, Surface Phenomena in Chemistry and Biology, J. Danielli, K. Pankhurst, A. Riddiford, ed. Pergamon, London, 1958, p. 189; А. Фрумкин, А. Титиевская, Ж. физ. химии, 31, 485 (1957).
12. W. Lorenz, Z. phys. Chem., 224, 145 (1963).
13. А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин, Acta physicochim. URSS, 3, 791 (1934).
14. О. А. Петрий, Р. В. Марвет, А. Н. Фрумкин, Электрохимия, 3, 116 (1967).
15. Н. А. Балашова, В. Е. Казаринов, Успехи химии, 31, 1721 (1965).