

ПОНЯТИЕ О ЗАРЯДЕ ЭЛЕКТРОДА И УРАВНЕНИЕ ЛИПМАНА

А. Н. Фружкин, О. А. Петрий, Б. Б. Дамаскин

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

Разобрано понятие о заряде для случая идеально поляризуемого электрода. Показано, что следует различать между величинами полного заряда, который входит в термодинамические соотношения, и свободного заряда, определение которого возможно только в рамках некоторой модели двойного электрического слоя. На примере платино-водородного и амальгамно-таллиевого электродов показано, что в простейших обратимых окислительно-восстановительных системах возможна реализация двух характерных электрокапиллярных кривых. Последние отличаются тем, химический потенциал какой из компонент — окислительной или восстановительной — поддерживается постоянным при изменении потенциала электрода. Даны выражения для полного заряда системы в обоих случаях, удовлетворяющие уравнению Липмана. В общем случае число характерных электрокапиллярных кривых определяется числом независимых переменных в уравнении Нернста, выражающем условие равновесия системы. Полученные результаты применены к истолкованию электрокапиллярных зависимостей, наблюдаемых в полярографических условиях.

Понятие о заряде электрода является одним из фундаментальных понятий электрохимии, однако, смысл, который вкладывается в него в различных случаях, различен. Это является, в частности, одной из причин расхождений между значениями потенциала нулевого заряда, приводимыми различными авторами, которые сохраняются несмотря на относительно большое число экспериментальных исследований, посвященных определению пнз в последнее время [1-4]. В связи с этим нам казалось целесообразным произвести более детальный анализ этого понятия, а также содержания уравнения Липпмана, основного термодинамического соотношения, в которое входит величина заряда.

При обычном определении величины заряда исходят из представления о существовании на границе раздела металл/электролит двойного электрического слоя и заряд электрода идентифицируется с зарядом металлической обкладки двойного слоя. В этом случае определение величины заряда, а следовательно и пнз, ставится в зависимость от принятой модели двойного электрического слоя.

Идеально поляризуемый электрод

Рассмотрим сначала случай идеально поляризуемого электрода, на поверхности которого не происходит перехода заряженных частиц из одной фазы в другую. Заряд металлической обкладки двойного слоя Q равен по абсолютной величине и обратен по знаку заряду его ионной обкладки:

$$Q = -\Sigma \Gamma_i + \Sigma \Gamma_j, \quad (1)$$

где Γ_i — гиббсовские адсорбции катионов, а Γ_j — анионов раствора, входящих в состав ионной обкладки двойного электрического слоя; величины Γ_i и Γ_j выражены в кулонах на см^2 в соответствии с величинами зарядов ионов в объеме раствора. Величина Q в (1) не зависит от положения границы раздела. Здесь и далее, если противное не оговорено, мы примем, что последнее определяется условием $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0$. Однако, для того, чтобы величина Q в (1) действительно обозначала заряд металлической обкладки двойного слоя, необходимо, чтобы величина заряда адсорбирующихся частиц не изменялась в процессе их адсорбции. Между тем, по Лоренцу [5, 6], значительная часть заряда ионов двойного слоя на ртути и жидком галлии переносится на электрод, в частности, и в случае катионов щелочных металлов. Хотя метод определения доли перенесенного заряда, предложенный Лоренцом, вызывает возражения [7], принципиальная возможность такого переноса не вызывает сомнений. Отрицание его равноценно утверждению о полном отсутствии ковалентной связи между электродом и входящими в состав двойного слоя ионами. Такое утверждение высказывалось некоторыми авторами [8], но отнюдь не может считаться доказанным.

Понятие об «идеально поляризуемом» электроде было широко использовано в современной электрохимической литературе [9-13] и послужило основой построения солидственной теории двойного слоя, многие из выводов которой нашли опытное подтверждение, причем экспериментальный материал был получен в основном на ртутном электроде. В этом случае, если принять, что данным Лоренца можно дать другое истолкование, представление о заряде электрода, основанное на моделировании поверхности раздела металл/электролит с помощью теории двойного электрического слоя, можно было бы считать удовлетворительным. Однако в настоящее время накопился значительный экспериментальный материал по строению границы раздела металл/электролит для металлов группы платины и в этом случае дело обстоит иначе, так как перенос заряда при адсорбции большинства ионов на платине несомненно реализуется [14-18]. При наличии такого переноса определение величины заряда поверхности электрода требовало бы детальных сведений о характере взаимодействия между адсорбированным ионом и поверхностью, которыми мы не располагаем; вместе с тем делается неопределенным и значение пнз.

Начиная с первых работ, посвященных границе раздела платина/электролит, было принято считать, что наряду с адсорбированными ионами, на поверхности раздела металл/электролит имеются адсорбированные атомы водорода и кислорода [20] (или даже только такие [21]). Рассмотрим с этой точки зрения поведение платинового электрода в растворе 1 N по отношению к ионам K^+ и Cl^- и 0,01 N по отношению к иону H^+ , ограничившись интервалом потенциалов от 0,15 v до v по обратимому водородному электроду в том же растворе (практически этот интервал можно и расширить). При условии $[\text{H}^+] \ll [\text{K}^+]$ разумно предположить, что удержанием ионов H^+ в ионной обкладке двойного слоя можно пренебречь [15, 22], и что наблюдаемая адсорбция ионов H^+ зависит от их перехода в адсорбирован-

ные атомы Н или обратного перехода. При таком предположении ппз в рассматриваемой системе, определяемый условием $\Gamma_{\text{к}^+} = \Gamma_{\text{Cl}^-}$, равен $0,04 \text{ в}$ [23, 24]*.

В рамках предположения, согласно которому на поверхности электрода возможен переход ион $\rightleftharpoons$ атом, рассматриваемый электрод нельзя считать идеально поляризуемым, если адсорбированные атомы относить к металлической фазе. Однако, формально возможно и иное толкование. В указанном интервале потенциалов концентрация растворенного молекулярного водорода H_2 достаточно мала (порядка 10^{-9} моль/л или меньше), чтобы его можно было не причислять к компонентам раствора. При использовании платинированных электродов общее количество водорода, растворенного в объеме раствора, легко сделать малым по сравнению с количеством, адсорбированным на поверхности электрода. Так, если платинированный электрод с видимой поверхностью 4 см^2 и истинной 4000 см^2 находится в равновесии с 1 см^3 раствора, что соответствует реальным условиям наших опытов, то при потенциале, отстоящем от обратимого водородного электрода в том же растворе на $0,15 \text{ в}$, количество растворенного водорода порядка 10^{-12} молей, а адсорбированного порядка 10^{-6} молей. В этих условиях мы получаем возможность изменять потенциал электрода, практически не изменяя состав объемных фаз системы, иначе говоря, электрод обладает той дополнительной степенью свободы, которая характеризует идеально поляризуемые электроды [12]. Максимальная плотность стационарного тока, который может течь в указанных условиях от поверхности этого электрода в объеме раствора, предварительно освобожденного от H_2 , в отсутствие принудительного размешивания не превышает 10^{-8} а/см^2 геометрической поверхности электрода. Таким образом, требование о практической невозможности стационарного протекания тока при идеальной поляризуемости электрода [16] также оказывается практически выполненным. Наконец, развивая такое толкование дальше, можно было бы предположить, что ионы H^+ , хотя и прочно адсорбированы, сохраняют свою ионную природу. В этом случае ппз определяется условием $\Gamma_{\text{H}^+} + \Gamma_{\text{к}^+} = \Gamma_{\text{Cl}^-}$, что приводит к значению ппз $0,14 \text{ в}$ [22, 24]**. Такая трактовка Pt—Н электрода представляется необычной***, и против нее можно было бы выдвинуть некоторые возражения. Так например, если бы мы считали, что все адсорбированные ионы водорода сохраняют свой заряд, мы пришли бы к большим значениям заряда поверхности, не принятым в обычной картине двойного электрического слоя. Заряд платины в растворе упомянутого состава при $\varphi = 0,04 \text{ в}$ равнялся бы не нулю, а -32 мккул/см^2 , а при обратимом водородном потенциале по абсолютной величине превышал бы 200 мккул/см^2 . Однако, такого рода аргумент, очевидно, не может быть учтен при термодинамической трактовке вопроса, в рамках которой адсорбированный атом Н и пара-электрон на металле и ион H^+ , притянутый из объема раствора,— совершенно эквивалентны.

Дальнейшие трудности, которые были уже достаточно освещены в более ранних работах, возникают при рассмотрении адсорбции ионов на Pt из растворов, содержащих сильно адсорбирующиеся катионы, как например Cd^{2+} и Ti^+ [14, 15, 18, 26]. Все поведение адсорбированного Cd^{2+} и еще более Ti^+ указывает на то, что связь их с платиной является в основном ковалентной; возможно, что имеет место образование их поверхностного сплава с Pt [15, 27]. В этом случае заряд адсорбирующихся ионов следовало бы отнести не к ионной, а к металлической обкладке двойного слоя. Таким образом, при наличии сильно выраженных процессов хемсорбции, определение величины заряда и ппз на Pt-электроде в обычном понимании этих терминов делается неосуществимым; с некоторым приближением оно выполнимо для таких ионов, как анион SO_4^{2-} и катионы Li^+ , Na^+ и K^+ , которые относительно слабо адсорбируются на Pt. Аналогичные затруднения возникают и в случае адсорбции галогенных ионов на металлах группы железа [28].

Из вышесказанного следует, что необходимо различать между двумя определениями термина «заряд» [15, 22, 29, 30], из которых одно относится к величине, входящей в термодинамические соотношения, а другое — к заря-

* Потенциалы здесь и далее, если противное не оговорено, даны по н.в.э.

** Индекс s в $\Gamma_{\text{H}^+}^s$ добавлен для того, чтобы отличить это значение Γ_{H^+} от значения, приписываемого величине Γ_{H^+} в наших более ранних работах. В [29] величина $\Gamma_{\text{H}^+}^s$ была обозначена через $(\Gamma_{\text{H}^+})_{\text{ф}}$.

*** Утверждение о возможности такой трактовки здесь приводится, как доказательство необходимости дать понятию о заряде электрода определение, не зависящее от представлений о строении двойного слоя. В действительности совокупность данных по платино-водородному электроду указывает, что целесообразно различать в поверхностном слое адсорбированные ионы и адсорбированные атомы водорода [15, 22, 23]. В соответствии с этим, в наших предшествующих работах по этой проблеме, мы указывали, что платино-водородный электрод является не «идеально поляризуемым», а лишь «совершенно поляризуемым» в смысле Планка [25], т. е. электродом, состояние которого полностью определяется количеством электричества, пропущенным через электрод, начиная с некоторого момента времени. Однако, как показано выше, в рамках чисто термодинамической трактовки, его можно называть и «идеально поляризуемым».

ду металлической обкладки двойного слоя, моделирующего с известным приближением распределение зарядов на данной границе раздела. Исследование термодинамики обратимых электродов уже давно привело к необходимости учитывать это различие [31, 32]; в рамках теории идеально поляризуемого электрода оно было сформулировано Лоренцом [5]. Мы считали бы целесообразным назвать первую величину полным или термодинамическим, а вторую — свободным зарядом поверхности электрода; Лоренц называет первую величину «условным» зарядом [5]. Мотивировка термина «полный» заряд будет ясна из дальнейшего. В дальнейшем мы будем обозначать первую величину Q , а вторую ϵ .

В случае идеально поляризуемого электрода величина Q равна правой части уравнения (1), если учитывать все Γ_i и Γ_j , независимо от того, в каком виде заряженные компоненты раствора переходят в поверхностный слой*. Если считать все остальные компоненты металлической фазы незаряженными, что всегда допустимо, то величину Q в левой части уравнения (1) можно приравнять гиббсовской адсорбции электронов со знаком минус $Q = -\Gamma_e$.

Величину полного заряда идеально поляризуемого электрода можно определить и иначе, причем аналогия с обычным конденсатором полностью сохраняется, а именно как количество электричества, которое нужно сообщить электроду при увеличении его поверхности на см^2 , для того, чтобы разность потенциалов электрод/раствор осталась постоянной, сохраняя постоянными химические потенциалы всех компонентов раствора (как заряженных, так и незаряженных), а также компонентов металлической фазы. Такое определение заряда было дано уже Липпманом [33, 34], который назвал эту величину «емкостью электрода при постоянном потенциале». Липпман, однако, не оговаривал необходимость сохранения постоянными не только потенциала электрода, но и химических потенциалов всех компонентов системы. Очевидно, что определенная таким образом величина Q в случае идеально поляризуемого электрода идентична с левой частью уравнения (1).

Вывод уравнения Липпмана для идеально поляризуемого электрода неоднократно рассматривался в литературе [9–12] и здесь нет необходимости к нему возвращаться; при этом, однако, обычно не обращалось внимания на различие между величинами Q и ϵ . Уже из вывода, данного Липпманом, вытекает, что это уравнение следует записать в виде

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} = -Q, \quad (2)$$

где σ — свободная поверхностная энергия (в случае жидкого металла — пограничное натяжение), а φ — потенциал электрода, измеренный относительно постоянного электрода сравнения. То обстоятельство, что в правую часть уравнения (2) в случае идеально поляризуемого электрода входит величина Q , а не ϵ , было подчеркнуто Лоренцом [5].

Платино-водородный электрод, рассматриваемый как обратимый электрод

Определение величины полного заряда на основе уравнения (1), очевидно, неприменимо к обратимому электроду из-за возможности переноса заряда через границу раздела. Покажем, что второе определение, которое следовало бы назвать липпмановским, может быть распространено и на обратимые электроды, хотя в этом случае и возникают некоторые трудности. При такой трактовке различие между случаями идеально поляризуемого и обратимого электродов связано со следующим. Как уже было ука-

* Адсорбция незаряженных компонентов в случае идеально поляризуемого электрода не вносит слагаемых в величину Q .

зано, в случае идеально поляризуемого электрода для того, чтобы сохранить состояние системы неизменным при увеличении поверхности на $см^2$, помимо введения количества электричества Q , необходимо ввести количества Γ всех независимых компонентов раствора и аналогичные величины для металлической фазы (гиббсовские значения адсорбции). В случае обратимого электрода имеются компоненты, концентрации которых при заданном потенциале электрода и концентрациях остальных компонентов автоматически поддерживаются постоянными, как например, концентрация H_2 в случае платиноводородного электрода в растворе, содержащем ионы H^+ в заданной концентрации. Далее, поверхностный слой обратимого электрода можно построить целиком за счет незаряженных компонентов, так как свободные заряды двойного слоя могут быть получены с помощью электродного процесса.

Соотношения эти мы поясним на конкретном примере платиноводородного электрода в подкисленном растворе нейтральной соли СА. Приведем для этого электрода основное уравнение электрокапиллярности, рассматривая его, однако, сперва как идеально поляризуемый. Последнее, согласно принятым в настоящее время способам начертания [11-13], имеет вид

$$d\sigma = -Q d\varphi_A - \Gamma_C^+ d\mu_{CA} - \Gamma_{H^+}^s d\mu_{HA}, \quad (3)$$

где Q — полный заряд поверхности электрода, φ_A — потенциал электрода, измеренный относительно электрода сравнения, обратимого по аниону A^- , Γ_C^+ и $\Gamma_{H^+}^s$ — гиббсовские адсорбции катионов C^+ и H^+ . Химические потенциалы μ , как и адсорбции Γ , выражены в электрических единицах (μ — в θ , а Γ — в $кул/см^2$). Компонентами, из которых строится система, в данном случае являются электроны и ионы H^+ , C^+ и A^- . Мы не учитываем воду, поскольку $\Gamma_{H_2O} = 0$. Рассмотрим подробнее физический смысл величин Q и $\Gamma_{H^+}^s$ в (3). Величина Q — количество электричества, которое нужно сообщить электроду извне при увеличении его поверхности на единицу, чтобы потенциал φ_A остался постоянным, предполагая при этом, что постоянство величин μ_{CA} и μ_{HA} обеспечивается введением в раствор ионов A^- , C^+ и H^+ в количествах Γ_{A^-} , Γ_{C^+} и $\Gamma_{H^+}^s$. При этом, согласно (1), выполняется соотношение

$$Q = \Gamma_{A^-} - \Gamma_{C^+} - \Gamma_{H^+}^s. \quad (4)$$

Учтем теперь то обстоятельство, что часть адсорбированных ионов H^+ переходит в атомное состояние. Свободный заряд поверхности ε возникает как за счет сообщенного системе извне заряда Q , так и за счет заряда адсорбированных ионов H^+ , переходящих в атомное состояние. Если поверхностную плотность адсорбированных атомов H (в электрических единицах) обозначить через A_H и принять, что присутствующие в ионной обкладке двойного слоя ионы C^+ и A^- не передают части своего заряда поверхности Pt, то

$$\varepsilon = Q + A_H. \quad (5)$$

Адсорбируемые ионы H^+ либо остаются во внешней обкладке двойного слоя, т. е. не передают своего заряда Pt, либо переходят в атомное состояние. Обозначая поверхностную плотность первых через $A_{H^+}^*$, получаем

$$\Gamma_{H^+}^s = A_{H^+}^* + A_H. \quad (6)$$

Так как свободный заряд поверхности должен равняться сумме зарядов в ионной обкладке двойного слоя, то

$$\varepsilon = \Gamma_{A^-} - A_{H^+}^* - \Gamma_{C^+}. \quad (7)$$

* В работах [16, 17, 23] величина эта была обозначена через $\Gamma_{H^+}^i$.

Величина Q , определяемая (5), идентична величине Q , определяемой (4). Действительно, согласно (4), (6) и (7)

$$Q = -\Gamma_{\text{H}}^{\text{s}} - \Gamma_{\text{C}}^+ + \Gamma_{\text{A}}^- = -A_{\text{H}}^+ - \Gamma_{\text{C}}^+ + \Gamma_{\text{A}}^- - A_{\text{H}} = \varepsilon - A_{\text{H}}.$$

Из (3), (5) и (6) получаем

$$d\sigma = (A_{\text{H}} - \varepsilon)d\varphi_{\text{A}} - \Gamma_{\text{C}}^+d\mu_{\text{CA}} - (A_{\text{H}}^+ + A_{\text{H}})d\mu_{\text{HA}}. \quad (8)$$

Используем теперь при создании поверхностного слоя не электроны, а атомы Н. Величину адсорбции водорода обозначим через Γ_{H}^* . При образовании поверхностного слоя водород частью переходит в ионное состояние, оставляя на поверхности отрицательные заряды и, таким образом, генерируя электроны, частью адсорбируется в виде нейтральных атомов; таким образом, согласно (5)

$$\Gamma_{\text{H}} = A_{\text{H}} - \varepsilon = -Q. \quad (9)$$

Введем еще величину Γ_{H}^+ , которая определяется уравнением

$$\Gamma_{\text{H}}^+ = A_{\text{H}}^+ + \varepsilon. \quad (10)$$

Из (8), (9) и (10) следует

$$\begin{aligned} d\sigma &= \Gamma_{\text{H}}d\varphi_{\text{A}} - \Gamma_{\text{C}}^+d\mu_{\text{CA}} - (\Gamma_{\text{H}}^+ + \Gamma_{\text{H}})d\mu_{\text{HA}} = \\ &= \Gamma_{\text{H}}(d\varphi_{\text{A}} - d\mu_{\text{HA}}) - \Gamma_{\text{C}}^+d\mu_{\text{CA}} - \Gamma_{\text{H}}^+d\mu_{\text{HA}}. \end{aligned} \quad (11)$$

При замене электронов на атомы Н в качестве компонента, используемого для образования поверхностного слоя, адсорбционный баланс ионов H^+ изменяется, так как атомизация ионов H^+ , приводящая к исчезновению их из раствора, является теперь единственным источником свободных зарядов поверхности, а образование слоя адсорбированных атомов Н может происходить в этих условиях и за счет Γ_{H} в соответствии с (9). Определяемая в (10) величина Γ_{H}^+ выражает, таким образом, в этих условиях адсорбцию ионов H^+ . Из (11), используя очевидные соотношения $\mu_{\text{HA}} = \mu_{\text{H}}^+ + \mu_{\text{A}}^-$, $\Gamma_{\text{C}}^+ = \Gamma_{\text{CA}}$ и $\Gamma_{\text{H}}^+ = \Gamma_{\text{HA}}$, а также $d\varphi_{\text{A}} = d\mu_{\text{A}}^- + d\mu_{\text{H}}^+ - d\mu_{\text{H}}$, где μ_{H} — химический потенциал водорода, мы получаем

$$d\sigma = -\Gamma_{\text{H}}d\mu_{\text{H}} - \Gamma_{\text{CA}}d\mu_{\text{CA}} - \Gamma_{\text{HA}}d\mu_{\text{HA}}. \quad (12)$$

Таким образом, исходя из уравнения электрокапиллярности идеально поляризуемого электрода (3), мы пришли к адсорбционному уравнению Гиббса, которое может быть использовано для обратной системы, построенной из незаряженных компонентов Н, НА и СА. Уравнение (12) является строго термодинамическим и могло бы быть дано и без вышеприведенного вывода, как мы это и делали в более ранних работах, где оно было приведено для трактовки термодинамики Pt — Н системы [16, 17, 35]. Мы предпочли, однако, привести вывод, в котором фигурировали нетермодинамические величины ε и A_{H}^+ , чтобы показать внутреннюю связь между двумя способами трактовки той же системы. Уравнение (11) можно написать в виде

$$d\sigma = \Gamma_{\text{H}}(d\varphi_{\text{A}} - d\mu_{\text{HA}}) - \Gamma_{\text{CA}}d\mu_{\text{CA}} - \Gamma_{\text{HA}}d\mu_{\text{HA}}, \quad (13)$$

откуда

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi_{\text{A}}} \right)_{\mu_{\text{CA}} \mu_{\text{HA}}} = \Gamma_{\text{H}} = A_{\text{H}} - \varepsilon \quad (14)$$

* При проводившихся до сих пор экспериментальных определениях термодинамической величины Γ_{H} использовались выходящие за рамки термодинамики предположения о строении двойного слоя на границе платина / раствор [22, 24]. Независимое от таких предположений определение Γ_{H} возможно на основе измерений адсорбции на предварительно обезгаженном в вакууме платиновом электроде. Несмотря на некоторые экспериментальные трудности такие измерения представляются принципиально осуществимыми.

Покажем теперь, что величина Γ_H соответствует данному выше определению полного заряда, как количества электричества, которое необходимо сообщить системе, чтобы потенциал электрода остался неизменным при увеличении поверхности и сохранении постоянными химических потенциалов всех компонентов. Для удовлетворения последнего условия при введении электричества извне достаточно компенсировать суммарное изменение содержания водорода в результате адсорбции (если бы мы компенсировали изменения содержания H^+ и H порознь, то не потребовалось бы введение электричества). Эта величина равна $\Gamma_H + \Gamma_{H^+} = A_H + A_{H^+}$. Указанное количество водорода можно ввести в виде ионов или в виде атомов. Изберем здесь первый путь (см. ниже) и помимо $\Gamma_H + \Gamma_{H^+} = A_H + A_{H^+}$ введем в систему количество электричества $Q = -\Gamma_H = \varepsilon - A_H$. Проведение этих двух операций эквивалентно введению в систему $\Gamma_H = A_H - \varepsilon$ атомов и $\Gamma_{H^+} = A_{H^+} + \varepsilon$ ионов водорода, т. е. полностью восстанавливает исходный состав системы и обеспечивает, таким образом, постоянство потенциала на границе раздела. Величина $Q = -\Gamma_H = \varepsilon - A_H$, таким образом, действительно выражает полный заряд электрода согласно данному выше определению, а (14) — это уравнение Липпмана для рассматриваемой обратимой системы [15, 22]. Поэтому нельзя согласиться с высказанным в [36] утверждением, что для обратимой системы уравнения Липпмана не существует, если только понимать под зарядом полный заряд электрода. Заряд этот равен гиббсовской адсорбции восстановителя H в редокс-системе H/H^+ со знаком минус в том понимании термина гиббсовская адсорбция, которое использовалось в нашей статье, т. е. включая в нее не только количество вещества, соответствующее его поверхностному избытку (A_H), но и количество вещества, которое тратится в результате потенциалопределяющей адсорбции и при образовании новой поверхности переходит в окс-форму ($-\varepsilon$). Однако, как легко показать, в случае обратимой системы выбор величины, которую мы идентифицируем с полным зарядом электрода, не однозначен.

Действительно, из (12) следует также, учитывая, что

$$\begin{aligned}\Gamma_{HA} &= \Gamma_{H^+} \text{ и } d\mu_{HA} = d\varphi_A + d\mu_H, \\ d\sigma &= -\Gamma_H d\mu_H - \Gamma_{CA} d\mu_{CA} - \Gamma_{HA} (d\varphi_A + d\mu_H) = \\ &= -(\Gamma_H + \Gamma_{H^+}) d\mu_H - \Gamma_{CA} d\mu_{CA} - \Gamma_{H^+} d\varphi_A.\end{aligned}\quad (15)$$

Из (15), учитывая (9) и (10), получаем

$$d\sigma = -(A_H + A_{H^+}) d\mu_H - \Gamma_{CA} d\mu_{CA} - \Gamma_{H^+} d\varphi_A, \quad (16)$$

а также

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi_A} \right)_{\mu_H, \mu_{CA}} = -\Gamma_{H^+} = -\varepsilon - A_{H^+}. \quad (17)$$

Таким образом, если изменение потенциала производится через изменение величины μ_{H^+} , а не μ_H , то полный (термодинамический) заряд электрода должен выражаться не через $\varepsilon - A_H$, а через $\varepsilon + A_{H^+}$. К этому же значению заряда $Q = \Gamma_{H^+}$ мы придем, повторяя рассуждение приведенное выше, но компенсируя суммарное изменение содержания водорода в системе при увеличении поверхности на 1 см^2 равно $\Gamma_H + \Gamma_{H^+} = A_H + A_{H^+}$ введением водорода, однако не в виде ионов H^+ , а в виде атомов H . Количество электричества, которое мы должны ввести в систему, чтобы поддерживать потенциал постоянным, равно Γ_{H^+} , т. е. гиббсовской адсорбции окислительной компоненты редокс-системы.

Таким образом, липпмановское определение величины Q , равной $-\partial\sigma/\partial\varphi$, сохраняет свою силу и в этом случае, но значение Q , оказывается зависимым от того, сохраняем ли мы постоянным химический потенциал восстановительной или окислительной компоненты при изменении потенциала электрода.

В присутствии достаточного избытка постороннего катиона, когда ионы H^+ вытесняются из ионной обкладки двойного слоя и $A_{H^+} = 0$, Γ_{H^+} равно свободному заряду (с указанными выше ограничениями, относящимися к поведению ионов A^- и C^+ в поверхностном слое). Этот вывод является естественным, так как термодинамика обратимого водородного электрода (например, находящегося в равновесии с водородом при атмосферном давлении) не должна ничем отличаться от термодинамики обратимого металлического электрода, для которого имеет место аналогичное соотношение.

В наших более ранних работах были приведены значения $\Phi_{Q=0}$ для платиноводородного электрода, полученные при обоих способах изменения потенциала, а именно величины $\Phi_{\Gamma_{H^+}=0}$ и $\Phi_{\Gamma_{H^+}=0}$ [16, 22, 24, 29, 30, 37]. Так например, для Pt в 0,01 N HCl + 1 N KCl

$$\Phi_{\Gamma_{H^+}=0} = 0,14 \text{ в}, \text{ а } \Phi_{\Gamma_{H^+}=0} = 0,04 \text{ в}.$$

Мы называли первую величину потенциалом нулевого полного заряда, а вторую — потенциалом нулевого свободного заряда. Последнее, однако, правильно лишь приближенно, а именно с той степенью точности, с которой можно принять $A_{H^+} = 0$ и пренебречь хемосорбционным взаимодействием с поверхностью электрода всех ионов раствора, кроме иона H^+ . В более общем случае $\Phi_{\Gamma_{H^+}=0}$ — потенциал нулевого полного заряда при выполнении условия $\mu_H = \text{const}$.

Металлический электрод в растворе, содержащем ионы металла

Во многих случаях выбор между двумя вышеуказанными способами изменения потенциала электрода обратимой редокс-системы определяется тем, какой из химических потенциалов ее компонентов удобнее поддерживать постоянным. Рассмотрим с этой точки зрения систему Hg, Tl, K^+ , A^- , H_2O , где Tl может присутствовать как в виде ионов Tl^+ , так и в виде атомов, растворенных в ртути. Мы ограничимся при этом областью потенциалов, в которой появлением ионов ртути в растворе можно пренебречь, и областью концентраций Tl^+ и K^+ достаточно малых, чтобы можно было считать $\mu_{H_2O} = \text{const}$. Границу раздела в этом случае удобнее всего определить условием $\Gamma_{Hg} = 0$. При указанных допущениях данную систему можно рассматривать, как построенную из компонентов Tl, TlA и KA, и трактовать также, как мы трактовали систему, построенную из H, HA и CA. В соответствии с (12) имеет место соотношение

$$d\sigma = -\Gamma_{Tl}d\mu_{Tl} - \Gamma_{KA}d\mu_{KA} - \Gamma_{TlA}d\mu_{TlA} \quad (18)$$

Из (18) легко получить так же, как были получены уравнения (14), (16) и (17), уравнения

$$\begin{aligned} d\sigma &= -(A_{Tl} + A_{Tl^+})d\mu_{Tl} - \Gamma_{KA}d\mu_{KA} - \Gamma_{Tl^+}d\varphi_A = \\ &= -(A_{Tl} + A_{Tl^+})d\mu_{Tl} - \Gamma_{KA}d\mu_{KA} - (\varepsilon + A_{Tl^+})d\varphi_A, \end{aligned} \quad (19)$$

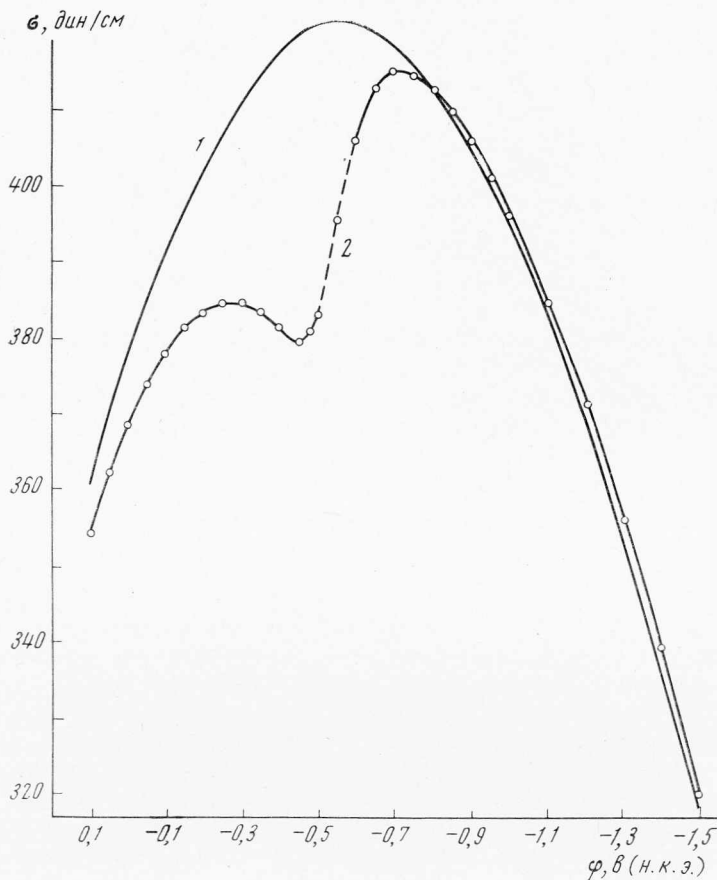
$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi_A} \right)_{\mu_{TlA}, \mu_{KA}} = -Q' = \Gamma_{Tl} = A_{Tl} - \varepsilon \quad (20)$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi_A} \right)_{\mu_{Tl}, \mu_{KA}} = -Q'' = -\Gamma_{Tl^+} = -\varepsilon - A_{Tl^+}, \quad (21)$$

где A_{Tl} — количество Tl, присутствующее в поверхностном слое в виде атомов, а A_{Tl^+} — величина адсорбции ионов Tl^+ , остающихся в ионной обкладке двойного слоя, т. е. не отдающих свой заряд поверхности электрода.

Рассмотрим с точки зрения вышеизложенного процессы, происходящие при катодной поляризации Hg в растворе, содержащем ионы Tl^+ . До тех

пор, пока изменение $[Tl^+]$ в результате образования амальгамы Tl при катодной поляризации электрода мало, условие $\mu_{TlA} = \text{const}$ можно считать выполненным. В этом случае зависимость σ ртутного электрода от φ_A в растворе TlA + KA определяется уравнением (20), которое можно рассматривать как уравнение Липпмана электрокапиллярной кривой ртути в данном растворе*. Такие кривые были неоднократно получены [38-41],



Зависимость пограничного натяжения от потенциала: 1 — ртуть — 1 N KNO₃; 2 — ртуть — 0,2 N TlNO₃ + 0,8 N KNO₃ (по данным [39]).

причем при их трактовке предполагалось, что величиной A_{Tl} можно пренебречь, т. е. электрод рассматривался как идеально поляризуемый при наличии специфической адсорбции ионов Tl^{+**} . Однако по Лоренцу [6], часть заряда ионов Tl^+ переходит на ртуть, что эквивалентно допущению конечного значения A_{Tl} в (20). При достаточно отрицательных потенциалах таллий практически целиком переходит в амальгаму, концентрация Tl^+ в растворе делается ничтожно малой, а μ_{Tl} — постоянной величиной. Электрокапиллярная кривая электрода в этой области потенциалов удовлетворяет (21) и полный заряд электрода имеет иное значение, что

* В [34] было уже указано, что при образовании амальгамы в результате разряда катионов раствора в правую часть уравнения Липпмана, наряду с членом, учитывающим заряд, должен входить член, учитывающий адсорбцию атомов переходящего в ртуть металла.

** Как следует из работ [39-41], в присутствии комплексообразующих анионов Tl^+ адсорбируется на ртути в первую очередь в виде анионных комплексов. Величина, которую мы обозначаем через A_{Tl^+} , учитывает количество Tl^+ в ионной обкладке независимо от того, в каком виде ионы таллия адсорбируются.

обозначено в (21) заменой символа Q' на Q'' . В присутствии избытка ионов K^+ величиной A_{Tl^+} в этой области потенциалов можно, вероятно, пренебречь и рассматривать поведение электрода, как идеально поляризуемого электрода из амальгамы Tl [26], если, конечно, отбросить предположение о передаче части заряда электроду ионами K^+ [6]. Таким образом из приведенной здесь трактовки электрокапиллярного поведения обратной системы вытекает, что в рассматриваемой системе можно получить электрокапиллярные кривые двух родов.

При катодной поляризации ртутного электрода в подкисленном растворе $0,2\ N\ TlNO_3 + 0,8\ N\ KNO_3$ две электрокапиллярные кривые действительно были получены, как видно из рисунка, заимствованного из работы Фрумкина и Поляновской [39, 40]. Хотя измерения в этом случае проводились в условиях, не соответствующих предпосылкам термодинамического вывода, а именно, в области достаточно отрицательных потенциалов при прохождении заметного тока через систему и наличии градиентов концентрации таллия в амальгамной и ионов Tl^+ в водной фазах, полученные результаты все же могут служить качественной иллюстрацией правильности вывода*.

Следует отметить, что такое четкое разделение двух электрокапиллярных кривых редокс-системы, как на рисунке, возможно только при большом различии значений $\varphi_{Q=0}$ и $\varphi_{Q''=0}$. Так, оно не реализуется в случае катодной поляризации ртути в растворе солей кадмия [39], хотя адсорбционное поведение ионов Cd^{2+} и Tl^+ во многих отношениях сходно.

Рассмотрим несколько подробнее вопрос о соотношении между Q и ϵ и о форме уравнения Липпмана для случая встречающегося случая, когда состав металлической фазы задан. В этом случае согласно (17) или (21) можно написать

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} = -Q = -\Gamma_{Me^{n+}} = -\epsilon - A_{Me^{n+}}, \quad (22)$$

где $\Gamma_{Me^{n+}}$ выражает суммарную адсорбцию ионов Me^{n+} , а $A_{Me^{n+}}$ — ту часть ионов Me^{n+} , исчезающих из раствора при создании новой поверхности без подвода электричества извне, которая остается в ионной части двойного слоя и не отдает свой заряд поверхности металла. Индекс при $\partial \sigma / \partial \varphi$ можно опустить, так как при постоянстве анионного состава раствора потенциал электрода сравнения обратимого относительно аниона остается постоянным и величину φ можно, следовательно, относить к любому по-

* При достаточно отрицательных потенциалах электрод из амальгамы таллия в растворе KNO_3 практически является идеально поляризуемым. Вывод уравнения Липпмана для такого рода электрода, исходя из уравнения Гиббса для обратимой системы, был дан в ранней работе Фрумкина, в которой рассматривался ртутный электрод [31]. Этот вывод подвергался впоследствии критике с ссылкой в частности на то, что концентрации ионов Hg^{2+} , с которыми мы имеем дело в этом случае при не очень положительных потенциалах, исчезающе малы [11, 42]. Такая критика была бы обоснована, если бы речь шла о рассмотрении кинетики образования двойного слоя, но не может затрагивать правильности вывода условий равновесия.

Хотя в настоящем сообщении и была показана возможность трактовки платино-водородного электрода, как идеально поляризуемого, вряд ли будет оспариваться законность рассмотрения системы Pt, H_2, H^+ как обратимой в указанном выше интервале потенциалов на основании того, что, например, при потенциале 0,48 в по водородному электроду в том же растворе концентрация H_2 в растворе снижается до 10^{-20} моль/л.

Представление об идеально поляризуемом электроде позволило облечь вывод основного уравнения электрокапиллярности в изящную форму, однако слишком далеко идущее противопоставление идеально поляризуемых и обратимых электродов привело впоследствии к ошибочным выводам, примером которых может служить предположение о существовании в случае обратимых электродов некой нулевой точки Биллитера, отличной от нулевой точки Липпмана, характерной для идеально поляризуемых электродов [44, 45]. В действительности придание идеально поляризуемому ртутному электроду свойства обратимости, если оно достигается введением достаточно малых количеств более электроотрицательного компонента, как показывает опыт, не отражается на строении двойного электрического слоя [45].

стоянному электроду сравнения. Как уже было указано, введение в (22) нетермодинамической величины ε оправдано лишь при допущении отсутствия ковалентных связей между поверхностью металла и ионами ионной обкладки двойного слоя.

Несовпадение полного и свободного зарядов в случае обратимых ртутного и амальгамного электродов было ясно давно, хотя и не формулировалось в этих терминах. Уже Крюгер [46] для объяснения асимметрии электрокапиллярной кривой в растворах, содержащих ионы галоидов, высказал предположение, что на положительно заряженной поверхности ртути происходит адсорбция комплексных анионов ртути, которые входят в состав ионной обкладки двойного слоя. Крюгер придал уравнению Липпмана вид

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} = \varepsilon + F(k-1)c\delta, \quad (23)$$

где c — концентрация ртути в растворе, k — коэффициент распределения ртутной соли между поверхностным слоем и объемом раствора, δ — толщина поверхностного слоя; потенциал отсчитывался от раствора к электроду.

Предположение о прямой связи между вторым членом правой части уравнения (23) и асимметрией электрокапиллярной кривой было ошибочным [31], что не затрагивает однако термодинамической правильности вывода Крюгера [34]*. Если называть адсорбированными только те ионы, которые не отдают свой заряд поверхности металла, и выражать адсорбцию в молях на см^2 , то (23) можно написать в виде

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} = -\varepsilon - n\Gamma_{\text{Me}}^n F \quad (24)$$

(ε — «заряд» — в действительности свободный заряд), что совпадает с (22).

В таком виде значительно позже это уравнение было, по-видимому, впервые приведено в [31]; оно было вновь выведено Мохильнером [47], как «аналог классического уравнения Липпмана для идеально поляризуемого электрода в случае обратимого электрода». Как уже было указано [34], такая формулировка исторически не оправдана.

Уравнения электрокапиллярности для границы между металлом и раствором, содержащим ионы металла, в последнее время были вновь рассмотрены Плитом и Феттером [36, 48]. Нетрудно показать, что различия между соотношениями, выведенными этими авторами, и соотношениями, приведенными здесь и частично в более ранних наших работах, вызваны различием в обозначениях, в то время как математическое содержание выводов в обоих случаях в действительности совпадает. Так например, в [36] для случая амальгамы Zn в растворе $\text{KCl} + \text{ZnCl}_2$ дается выражение (уравнение (29) цитированной работы), которое мы упростим, оставляя только члены, существенные для сопоставления обоих способов трактовки. С этой целью мы положим $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ и $\mu_{\text{KCl}} = \text{const}$ и примем, что концентрация Zn в амальгаме мала, а $[\text{Zn}^{2+}]$ мало по сравнению с $[\text{K}^+]$. При этих упрощениях указанное уравнение приобретает вид:

$$d\sigma = -(\Gamma_{\text{Zn}} - q^M / 2F) d\mu_{\text{Zn}} - (\Gamma_{\text{Zn}^{2+}} + q^M / 2F) d\mu_{\text{Zn}^{2+}}. \quad (25)$$

Здесь Γ_{Zn} и $\Gamma_{\text{Zn}^{2+}}$ величины адсорбции Zn и Zn^{2+} , а q^M — заряд (по нашей терминологии — свободный заряд) поверхности металла. При сопоставлении (25) с соотношениями, выведенными нами, следует иметь в виду, что Плит и Феттер при построении поверхностного слоя используют как электроны и ионы металлической фазы, так и частицы *ред*- и *окс*-форм. Поэтому величины Γ в [36] соответствуют нашим A , а не нашим Γ . Кроме того, следует иметь в виду, что величины Γ и μ в [36] не переведены, в отличие от настоящей работы, в электрические единицы. Сохраняя обозначения (25) и учитывая, что

$$d\mu_{\text{Zn}^{2+}} = d\mu_{\text{Zn}} + 2Fd\varphi,$$

получаем из (25)

$$d\sigma = -(\Gamma_{\text{Zn}} + \Gamma_{\text{Zn}^{2+}}) d\mu_{\text{Zn}} - (q^M + 2\Gamma_{\text{Zn}^{2+}}F) d\varphi. \quad (26)$$

Учитывая сказанное выше о физическом смысле и размерности величин Γ в (26) и условие $\mu_{\text{KCl}} = \text{const}$, очевидно, что уравнение (26), которое не выводится в [36], эквивалентно нашему уравнению (19). Так же, как из (19), из (26) можно получить уравнение электрокапиллярной кривой при условии $\mu_{\text{Zn}} = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} \right)_{\mu_{\text{Zn}}} = -(q^M + 2\Gamma_{\text{Zn}^{2+}}F).$$

* Предположение, близкое к предположению Крюгера, но с иной мотивировкой, было недавно высказано Баркером [43].

Несмотря на тождественность математических соотношений, по-видимому, существует некоторое расхождение в понимании их физического смысла. Действительно, в [36] высказывается предположение, что значения $\Gamma + q^M/zF$, полученные из уравнений типа (25), могут быть исправлены на величину $q^M/2F$ определением с помощью электрокапиллярных и емкостных измерений, не оговаривая, что такое исправление осуществимо лишь при введении дополнительных нетермодинамических предположений*. В [48] Плит и Феттер рассматривают случай, когда *ред*- и *окс*-компоненты раствора в адсорбированном состоянии неразличимы. При этом, следуя идеям Лоренца [5, 6], предполагается, что в адсорбированном состоянии вещество несет заряд, отличающийся на λn от заряда *ред*-компоненты, где n — разность заряда *окс*- и *ред*-компоненты, а $0 < \lambda < 1$ **. В частном случае металлического электрода в растворе, содержащем ионы с зарядностью z , соответственно принимается, что заряд адсорбированных частиц равен λz . Для этого случая Плит и Феттер выводят уравнения электрокапиллярности ((54) в [48]), которые, если считать все химические потенциалы кроме μ_M и $\mu_{M^{z+}}$ постоянными и положить $\Gamma_{H_2O} = 0$, приобретают вид

$$d\sigma = - \left[(1 - \lambda)\Gamma_{ad} - \frac{q^M}{zF} \right] d\mu_M - \left[\lambda\Gamma_{ad} + \frac{q^M}{zF} \right] d\mu_{M^{z+}}. \quad (27)$$

И в этом случае Плит и Феттер разводят процессы перехода в поверхностный слой и потенциалопределяющей адсорбции, обеспечивающей возникновение заряда металлической обкладки двойного слоя, так что величины Γ_{ad} следует сопоставлять с нашими A . Используя соотношение Нернста $d\mu_{M^{z+}} = d\mu_M + zF d\varphi$, получаем из (27)

$$d\sigma = -\Gamma_{ad} d\mu_M - (q^M + \lambda z\Gamma_{ad}F) d\varphi. \quad (28)$$

Величина Γ_{ad} выражает суммарный избыток адсорбирующегося вещества в поверхностном слое и соответствует величине $(A_{T1} + A_{T1+})$ в (19). Величина $q^M + \lambda z\Gamma_{ad}F$ по нашей терминологии — полный заряд поверхности электрода при $\mu_M = \text{const}$ ***, который в (19) выражен величиной $\varepsilon + A_{T1+}$. Так как член $\lambda z\Gamma_{ad}F$ дает величину заряда адсорбированной частицы, а мы полагали, что адсорбированный Т1, не включенный в A_{T1+} , находится в поверхностном слое в незаряженном состоянии, то величины $\lambda z\Gamma_{ad}F$ и A_{T1+} для рассматриваемого нами случая идентичны по своему содержанию и различаются лишь способом начертания. Далее, учитывая, что химические потенциалы всех остальных компонентов раствора мы считали постоянными, в (19) $d\mu_{CA} = 0$ и $d\varphi_A = d\varphi$. Таким образом, по своему математическому содержанию (28) и (19) идентичны. Однако, вывод Плита и Феттера, согласно которому заряд $\lambda z\Gamma_{ad}F$ следует отнести к ионной обкладке двойного слоя, нам представляется необоснованным, так как вопрос об отнесении какого-либо заряда в обратимой *редокс*-системе к металлической или ионной обкладке двойного слоя вообще не может быть решен в рамках чисто термодинамической трактовки и решение его требует детального выяснения строения двойного слоя. В равной мере определение некоторой величины, как полного заряда поверхности электрода, ни в какой мере не равносильно утверждению, что этот заряд действительно сидит на поверхности металла.

Вряд ли можно согласиться также с предложенным в [48] методом определения λ . Согласно Плиту и Феттеру, в случае сильно адсорбирующегося вещества при избытке электролита фона

$$\lambda \approx \frac{\partial \sigma}{\partial \mu_O} / \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_O} + \frac{\partial \sigma}{\partial \mu_R} \right) = \frac{-Q'}{Q' - Q''}, \quad (29)$$

где μ_O и μ_R — химические потенциалы окислителя и восстановителя (смысл величин Q' и Q'' дается в (20) и (21)). Соотношение (29) непосредственно вытекает из (27), если предположить, что свободный заряд мал по сравнению с величиной $zF\Gamma_{ad}$. Неприменимость такого предположения в общем случае может быть продемонстрирована на примере рассмотренной выше системы Hg, Tl, K^+ , A^- , H_2O . В самом деле, как видно из рисунка, при потенциалах, положительнее левого электрокапиллярного максимума, (29) дает $\lambda > 1$, а при потенциалах, отрицательнее правого электрокапиллярного максимума, $\lambda < 0$, что лишено физического смысла. В интервале потенциалов между этими максимумами, согласно (29), λ изменяется от 1 до 0. Поль-

* Величина $q^M + 2\Gamma_{zn^{2+}}F$ в ур. (26) по нашей терминологии представляет полный заряд электрода при $\mu_{zn} = \text{const}$. По крайней мере в случае электрода типа платиноводородного разделение компонентов полного заряда путем измерений емкости при высоких частотах также неосуществимо, так как на таком электроде значение q^M , определенное при высоких частотах, отличается от равновесного.

** В отличие от Лоренца, Плит и Феттер через величину λ обозначают не долю заряда, перешедшего на электрод, а долю заряда, оставшегося на адсорбированной частице. Величина λ в обозначениях Плита и Феттера соответствует величине $(1 - \lambda)$ в обозначениях Лоренца.

*** Полный заряд при $\mu_{M^{z+}} = \text{const}$ определяется из выражения

$$d\sigma = -\Gamma_{ad} d\mu_{M^{z+}} - [q^M - (1 - \lambda)zF\Gamma_{ad}] d\varphi. \quad (28a)$$

заясь иными методами, с однозначностью которых также нельзя согласиться [7]. Салье и Лоренц [50] для той же самой системы пришли к прямо противоположному выводу о независимости доли перенесенного заряда от ϕ . Эти результаты подтверждают принципиальную невозможность чисто термодинамическими методами определить частичный перенос заряда при адсорбции.

Случай амальгамы Zn в растворе соли Zn , например $ZnSO_4$, представляет любопытный пример различия между свободным и полным зарядом. Так как ионная обкладка двойного слоя построена из ионов Zn^{2+} и SO_4^{2-} , то

$$\varepsilon = -(A_{Zn^{2+}} - \Gamma_{SO_4^{2-}}), \quad (30)$$

где $A_{Zn^{2+}}$ — часть адсорбированного количества ионов Zn^{2+} , которая входит в состав ионной обкладки двойного слоя.

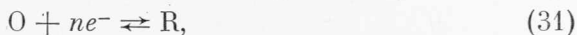
Полный заряд Q равен в соответствии с (21)

$$Q = \varepsilon + A_{Zn^{2+}} = \Gamma_{SO_4^{2-}}. \quad (30a)$$

Так как при достаточно отрицательном потенциале отрицательная адсорбция аниона мала по сравнению с абсолютной величиной отрицательного заряда поверхности, то согласно (30a), полный заряд амальгамы Zn в растворе $ZnSO_4$ составляет лишь небольшую долю свободного [32]. Уравнения типа (30a) впоследствии выводились неоднократно заново [10, 12, 36], частично с использованием в качестве примера той же амальгамы цинка. Приведенный пример иллюстрирует необходимость различать свободный и полный заряды поверхности, однако, различие между этими величинами в этом случае устранимо добавлением достаточного избытка постороннего электролита, и не имеет принципиального значения, поскольку мы не предполагали наличия ковалентных связей в двойном слое.

Общий случай обратимой редокс-системы

После разбора двух примеров приложения теории электрокапиллярности к обратимым системам мы ограничимся кратким рассмотрением общего случая простейшей обратимой редокс-системы



предполагая химические потенциалы всех компонентов, кроме O и R , практически постоянными.

Уравнение Нернста для такой системы можно записать в виде

$$d\phi = d\mu_O - d\mu_R, \quad (32)$$

а уравнение Гиббса в виде

$$d\sigma = -\Gamma_O d\mu_O - \Gamma_R d\mu_R, \quad (33)$$

где значение символов Γ , μ и ϕ остается прежним. При выражении величин Γ и μ в электрических единицах учитывается величина n из (31), как это ясно из (34), (35), (43) и (44).

Предполагая, в соответствии с (33), что двойной электрический слой создается без подвода электричества извне, получаем для связи между величиной заряда и адсорбцией частиц окислителя выражение

$$\Gamma_O = A_O + \varepsilon, \quad (34)$$

и аналогично для адсорбции частиц восстановителя

$$-\Gamma_R = -A_R + \varepsilon, \quad (35)$$

где символы A и ε также имеют прежнее значение.

При $\mu_O = \text{const}$ $d\mu_O = 0$, $d\phi = -d\mu_R$ и $d\sigma = \Gamma_R d\phi$, откуда с учетом (35) находим

$$-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}\right)_{\mu_0} = -\Gamma_R = \varepsilon - A_R = Q', \quad (36)$$

где Q' — как было показано ранее, полный (термодинамический) заряд поверхности при постоянной активности окислителя. При $\mu_R = \text{const}$ $d\mu_R = 0$; $d\varphi = d\mu_0$ и $d\sigma = -\Gamma_0 d\varphi$, откуда с учетом (34) находим

$$-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}\right)_{\mu_R} = \Gamma_0 = \varepsilon + A_0 = Q'', \quad (37)$$

где Q'' — полный (термодинамический) заряд поверхности при постоянной активности восстановителя.

Заряд Q' , определенный как $\varepsilon - A_R$, выражает с обратным знаком количество электричества, которое можно извлечь из см^2 поверхности электрода, прекратив обмен между электродом и объемом раствора при исчерпывающем окислении, т. е. доведении ε до нуля и превращении всего запаса A_R в A_0 . Подобным же образом заряд Q'' , определенный как $\varepsilon + A_0$, выражает количество электричества, которое можно извлечь из см^2 поверхности электрода при исчерпывающем восстановлении, т. е. доведении при тех же условиях ε до нуля и превращении всего запаса A_0 в A_R . Таким образом, данное здесь определение «заряда» вполне аналогично общепринятому в прикладной электрохимии определению заряда электрода источника тока, что подтверждает основное положение настоящей работы, согласно которому при рациональном определении понятия «заряд» уравнение Липпмана сохраняет свою силу как для идеально поляризуемых, так и для обратимых электродов.

Согласно вышесказанному, в такой *редокс*-системе можно реализовать электрокапиллярные кривые двух типов: при $\mu_0 = \text{const}$ и при $\mu_R = \text{const}$. Эти кривые совпадают лишь при условии $A_0 = A_R = 0$. Связь между Q' и Q'' вытекает из (36) и (37):

$$Q'' = Q' + A_0 + A_R. \quad (38)$$

В заключение этого раздела следует еще раз подчеркнуть, что, как это уже оговаривалось, при рассмотрении обратимых систем мы для простоты не учитывали возможность каких-либо переносов заряда в адсорбированном слое, кроме выражаемого уравнением (31). Это позволило рассматривать величину ε в уравнениях, выражающих полный заряд обратимого электрода, как свободный заряд.

Органические *редокс*-системы

Представляет интерес применить данную здесь трактовку к органическим *редокс*-системам. В недавно появившейся работе Плита [49], посвященной адсорбции хинона и гидрохинона на Hg электроде, рассматривается равновесие между тремя компонентами



(здесь Q — хинон), с учетом промежуточного образования семихинона QH . Автор приходит к трем соотношениям ((13), (14) и (15) цитированной работы), которые при принятых нами способах обозначения должны были бы иметь вид:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_{Q\text{H}_2}}\right)_{\mu_Q, \mu_{\text{H}^+}} = -A_{Q\text{H}_2} - \frac{1}{2}A_{QH} + \varepsilon, \quad (39)$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_Q}\right)_{\mu_{Q\text{H}_2}, \mu_{\text{H}^+}} = -A_Q - \frac{1}{2}A_{QH} - \varepsilon, \quad (40)$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_{\text{H}^+}}\right)_{\mu_{Q\text{H}_2}, \mu_Q} = -\varepsilon - A_{\text{H}^+}, \quad (41)$$

Однако, в правой части уравнения (15) Плита, из которого получено (41), опущен член, соответствующий A_{H+} , в предположении, что эта величина мала по сравнению с ε . Благодаря этому нетермодинамическому допущению, законность которого мы здесь не будем рассматривать, автор получает возможность определить не только суммарную адсорбцию $A_{QH_2} + A_{QH} + A_Q$, но и отделить поверхностные концентрации *ред*- и *окс*-компоненты от ε . При $\mu_{H+} = \text{const}$ левые части (39) и (40) делаются соответственно равными $-(\partial\sigma/\partial\varphi)_{\mu_O}$ и $(\partial\sigma/\partial\varphi)_{\mu_R}$, и уравнения эти приводятся к виду (36) и (37). Введение третьей переменной — μ_{H+} — позволяет построить еще одну электрокапиллярную кривую, как это следует из (41). В общем случае число характерных, т. е. удовлетворяющих обобщенному уравнению Липпмана, электрокапиллярных кривых равно числу независимых переменных в уравнении Нернста. В [49] концентрации QH_2 , Q и H^+ изменялись в недостаточно широких пределах, чтобы построение электрокапиллярных кривых могло быть фактически реализовано.

Рассмотрим теперь электрокапиллярную зависимость, получающуюся при выполнении условия

$$[O] + \gamma[R] = \text{const}, \quad (42)$$

где γ постоянная величина. (42) при $\gamma = (D_R/D_O)^{1/2}$, где D_R и D_O коэффициенты диффузии соответственно *ред*- и *окс*-форм, моделирует изменение концентрации *окс*- и *ред*-формы у поверхности капельного электрода, если уносом вещества, адсорбированного на поверхности капли, можно пренебречь, а концентрация ионов водорода, если последние участвуют в электродном процессе, можно считать постоянной. (42) передает также приближенно соотношение между $[O]$ и $[R]$ в условиях, при которых была получена σ , φ кривая рисунка.

Так как $\mu_O - \mu_R = \varphi - \varphi_{1/2} + \text{const}$, где $\varphi_{1/2}$ — потенциал, при котором $[O] = \gamma[R]$ (в полярографических условиях потенциал полуволны реакции электровосстановления), то из (42) следует

$$\mu_O = (\varphi - \varphi_{1/2}) - \frac{RT}{nF} \ln \left[1 + \exp \frac{nF}{RT} (\varphi - \varphi_{1/2}) \right] + \text{const} \quad (43)$$

$$\mu_R = - \frac{RT}{nF} \ln \left[1 + \exp \frac{nF}{RT} (\varphi - \varphi_{1/2}) \right] + \text{const} \quad (44)$$

Из (33), (34) и (35) следует

$$d\sigma = -(\varepsilon + A_O)d\mu_O + (\varepsilon - A_R)d\mu_R \quad (45)$$

откуда, принимая во внимание (43) и (44)

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\varphi} = -\varepsilon + \frac{-A_O + A_R \exp \frac{nF}{RT} (\varphi - \varphi_{1/2})}{1 + \exp \frac{nF}{RT} (\varphi - \varphi_{1/2})} \quad (46)$$

При $\varphi \gg \varphi_{1/2}$ (46) переходит в (36), а при $\varphi \ll \varphi_{1/2}$ — в (37), т. е. в уравнение Липпмана, соответствующие условиям $\mu_O = \text{const}$ или $\mu_R = \text{const}$. (46) уже было выведено в литературе [51–53]; при этом, однако, не рассматривались вопросы, которым посвящено настоящее сообщение. Как легко убедиться, в случае одинаковой адсорбируемости *О*- и *Р*-форм, второй член правой части (46) в области Генри исчезает при всех значениях φ и при любых заполнениях при $\varphi = \varphi_{1/2}$. Если величиной A_R можно пренебречь при $\varphi > \varphi_{1/2}$, а величиной A_O при $\varphi < \varphi_{1/2}$, то адсорбционные факторы сказываются на форме σ , φ зависимости только через их влияние на величину ε , и электрокапиллярная кривая, соответствующая дифференциальному уравнению (46), в первом приближении может быть составлена из двух обычных электрокапиллярных кривых, как это наблюдается в случае кри-

вой рисунка. Однако, сильная адсорбция R при $\phi > \phi_{1/2}$, которая имеет место в случае появления предволны [54] и может быть результатом возникновения поверхностного комплекса RO [55], должна привести к резкому падению σ . Напротив, адсорбция O при $\phi < \phi_{1/2}$ должна привести к подъему σ . Так как совместная адсорбция O и R в общем случае должна происходить в некотором интервале потенциалов, включающем $\phi_{1/2}$, особенно если они образуют сильно адсорбирующееся промежуточное соединение типа OR или $1/2$ OR без расщепления волны, то на электрокапиллярной зависимости вблизи $\phi_{1/2}$ можно ожидать появления более или менее асимметричной впадины, глубина которой зависит от того, насколько сильно проявляются указанные адсорбционные процессы.

В полярографической литературе приведены многочисленные «электрокапиллярные кривые», выражающие зависимость времени образования (или веса) капли от наложенного на капельный электрод потенциала [53, 54–58]. Вид этих кривых во многих случаях подтверждает изложенные здесь соображения. Кривые эти до сих пор однако не были подвергнуты обоснованному теоретическому рассмотрению. На возможность появления двух максимумов на электрокапиллярной кривой в полярографических условиях указывает Баркер [43], однако, он не истолковывает потенциал второго максимума, как п.н.з. Развитый здесь подход, как нам кажется, может служить основанием для истолкования полярографических «электрокапиллярных кривых», включая и более сложные случаи многоступенчатых реакций. К сожалению, результаты определения σ , ϕ зависимости по времени образования капель искажаются вследствие тангенциальных движений поверхности ртути, возникающих при прохождении тока и осложненных адсорбционными процессами.

Насколько нам известно, единственное определение σ , ϕ зависимости для органической редокс-системы с помощью капиллярного электрометра, т. е. таким же методом, как была измерена кривая рисунка, было выполнено Безуглым и Коршиковым [59]. На электрокапиллярной кривой 0,01 M раствора 2-иод антрахинона + 5% H_2SO_4 в диметилформамиде эти авторы наблюдали два четко выраженных максимума и резкое падение σ при приближении к потенциалу начала восстановления антрахинона.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Frumkin, *Svensk Kem. Tidskr.*, **77**, 300 (1965).
2. L. I. Antropov, *Kinetics of Electrode Processes and Null Points of Metals*, Council of Scientific and Industrial Research, New Delhi, 1959.
3. S. D. Argade, E. Gileadi, *Electrosorption*, Ch. 5, Ed. E. Gileadi, Plenum Press, New York, 1967.
4. R. S. Perkins, T. N. Andersen, *Modern Aspects of Electrochemistry*, v. 5, Ed. J. O'M. Bockris and B. E. Conway, 1969, Plenum Press, New York, p. 203.
5. W. Lorenz, *Z. physikal. Chem.*, **219**, 421 (1962).
6. W. Lorenz, *Z. physikal. Chem.*, **224**, 145 (1963); **232**, 176 (1966); *Z. physikal. Chem.*, N. F., **54**, 191 (1967); W. Lorenz, G. Krüger, *Z. physikal. Chem.*, N. F., **56**, 268 (1967).
7. Б. Б. Дамаскин, *Электрохимия*, **5**, 771 (1969).
8. J. O'M. Bockris, M. A. V. Devanathan, K. Müller, *Proc. Roy. Soc.*, **A274**, 55 (1963); T. N. Andersen, J. O'M. Bockris, *Electrochim. Acta*, **9**, 347 (1963).
9. F. Koenig, *Z. physikal. Chem.*, **38**, 111, 339 (1934).
10. D. C. Grahame, R. B. Whitney, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 1548 (1942).
11. D. C. Grahame, *Chem. Rev.*, **41**, 441 (1947).
12. R. Parsons, *Modern Aspects of Electrochemistry*, v. 1, Ed. J. O'M. Bockris and B. E. Conway, 1954, Butterworths, London, p. 103.
13. D. M. Mohilner, *Electroanalyt. Chem.*, v. 1, Ed. Allen J. Bard, 1966, Marcel Dekker, New York, p. 241.
14. Н. А. Балашова, В. Е. Казаринов, *Успехи химии*, **31**, 1721 (1965).
15. A. Frumkin, N. Balashova, V. Kazarinov, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1011 (1966).
16. A. Frumkin, O. Petry, A. Kossaya, V. Entina, V. Topolev, *J. Electroanal. Chem.*, **16**, 175 (1968); **17**, 244 (1968).

17. О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, В. В. Тополев, *Электрохимия*, **5**, 1104 (1969).
18. N. A. Balashova, V. E. Kazarinov, *Electroanal. Chem.*, v. 3, Ed. Allen J. Bard, 1969, Marcel Dekker, New York, p. 136.
19. A. Slynin, A. Frumkin, *Acta physicochim. URSS*, **3**, 791 (1935).
20. А. Фрумкин, А. Шлыгин, *Acta physicochim. URSS*, **5**, 819 (1936).
21. F. P. Bowden, E. K. Rideal, *Proc. Roy. Soc.*, **A120**, 59 (1928); F. P. Bowden, *ibid.*, **A125**, 446 (1929).
22. А. Фрумкин, О. Петри, Р. Марвет, *J. Electroanal. Chem.*, **12**, 504 (1966); А. Фрумкин, О. Петрий, Р. Марвет, *Электрохимия*, **3**, 1311 (1967).
23. О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, И. Г. Щигорев, *Электрохимия*, **6**, 400 (1970).
24. О. А. Петрий, Р. В. Марвет, А. Н. Фрумкин, *Электрохимия*, **3**, 116 (1967).
25. M. Planck, *Ann. Phys.*, **44**, 385 (1891).
26. A. Frumkin, A. Gorodezskaja, *Z. physikal. Chem.*, **136**, 451 (1928).
27. B. I. Bowles, *Electrochim. Acta*, **10**, 717, 731 (1965).
28. З. А. Иофа, Э. И. Ляховецкая, К. Ш. Шарифов, *АН СССР*, **84**, 543 (1952); З. А. Иофа, Т. Б. Рождественская, *АН СССР*, **91**, 1159 (1953).
29. A. Frumkin, O. Petry, *Electrochim. Acta*, **15**, 391 (1970).
30. О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, Ю. Г. Котлов, *Электрохимия*, **5**, 476 (1969).
31. A. N. Frumkin, *Z. physikal. Chem.*, **103**, 55 (1923).
32. A. Frumkin, *Phil. Mag.*, **40**, 363 (1920).
33. G. Lippman, *Ann. Chim. Phys.*, (5), **5**, 794 (1875).
34. A. Frumkin, *J. Electroanal. Chem.*, **18**, 328 (1968).
35. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, А. М. Косая, *Электрохимия*, **4**, 475 (1968).
36. W. Plieth, K. Vetter, *Ber. Bunsenges. physikal. Chem.*, **72**, 673 (1968).
37. О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, Ю. Г. Котлов, *Электрохимия*, **6**, № 5 (1970).
38. А. Н. Фрумкин, А. С. Титневская, *ЖФХ*, **31**, 485 (1957).
39. А. Н. Фрумкин, Н. С. Поляновская, *ЖФХ*, **32**, 157 (1958).
40. A. N. Frumkin, *Surface Phenomena in Chemistry and Biology*, Ed. J. Danielli, K. Pankhurst, A. Riddiford, Pergamon, London, 1958.
41. P. Delahay, G. C. Susbielles, *J. Phys. Chem.*, **70**, 647 (1966); G. C. Susbielles, P. Delahay, E. Solon, *ibid.*, **70**, 2601 (1966).
42. J. Th. G. Overbeek, *Colloid Science*, Ed. H. R. Kruyt, Elsevier Amsterdam, 1952, p. 119.
43. G. G. Barker, *Pure and Applied Chem.*, **15**, 239 (1967).
44. H. J. Oel, H. Strehlow, *Z. physikal. Chem. N. F.*, **4**, 89 (1955); *Z. Elektrochem.*, **58**, 665 (1954); **59**, 818, 821 (1955).
45. A. Frumkin, *Z. Elektrochem.*, **59**, 807, 821 (1955).
46. F. Krüger, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. phys. Kl.*, **33** (1904).
47. D. M. Mohilner, *J. Phys. Chem.*, **66**, 724 (1962).
48. W. J. Plieth, K. J. Vetter, *Ber. Bunsenges. physikal. Chem.*, **73**, 79 (1969).
49. W. J. Plieth, *J. Electroanal. Chem.*, **23**, 305 (1969).
50. G. Salié, W. Lorenz, *Z. physikal. Chem. N. F.*, **29**, 408 (1961); *Z. Elektrochem.*, **68**, 197 (1964).
51. P. Delahay, G. Susbielles, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3150 (1966).
52. B. Timmer, M. Sluyters-Rehbach, J. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, **15**, 343 (1967).
53. R. De Levie, *J. Electroanal. Chem.*, **20**, 332 (1969).
54. R. Brdicka, *Z. Elektrochem.*, **48**, 278 (1942).
55. Е. Ю. Хмельницкая, Г. А. Тедорадзе, Я. М. Золотовицкий, *Электрохимия*, **4**, 886 (1968); Е. Ю. Хмельницкая, Г. А. Тедорадзе, Я. М. Золотовицкий, «*Электрохимические процессы с участием органических веществ*», Москва, «Наука», 1969, стр. 9.
56. T. Bednarski, J. Jordan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 1552 (1967).
57. G. Bengtsson, *Acta Chem. Scand.*, **21**, 2544 (1967).
58. B. Nygard, *Polarographic Investigations of Organic Diselenides, Disulphides and Azo Compounds*, Almqvist & Wiksells, Uppsala, 1967.
59. В. Д. Безуглый, Л. Я. Хейфец, Н. А. Собица, Л. А. Коршиков, *Ж. общ. хим.*, **38**, 1458 (1968).