

УДК 541.13-183

ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В ХЕМОСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ. ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ И ТЕРМИНОЛОГИЯ

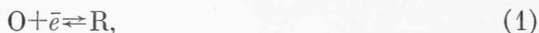
А. Н. ФРУМКИН, Б. Б. ДАМАСКИН, О. А. ПЕТРИЙ

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

Статья посвящена анализу понятия переноса заряда и разбору его трактовки в современной литературе. На примере простейшей реакции типа $O + \bar{e} \rightleftharpoons R$, протекающей через две адсорбционные стадии $O + n_1 \bar{e} \rightleftharpoons A$ и $A + n_2 \bar{e} \rightleftharpoons R$, проведен термодинамический анализ проблемы частичного переноса заряда в явлениях адсорбции. Рассмотрен физический смысл величин n_1 и n_2 , а также их связь с коэффициентом частичного переноса заряда λ в теории Лоренца и величиной «валентности электро-сорбции» в теории Феттера — Шульце. Получены выражения для формальных коэффициентов переноса заряда при адсорбции иона раствора на обратимом электроде.

Проблема переноса заряда при протекании хемосорбционных процессов на границе электрод/раствор обсуждалась в [1-13]. Последовательная общая феноменологическая трактовка переноса заряда была дана Графовым [7, 10] на основе обобщенного понятия о заряде электрода [14] и представлений, развитых ранее применительно к металлам группы платины [15-20]. Различный подход к проблеме переноса заряда в явлениях адсорбции, а также различная терминология, использованная авторами указанных выше работ, вызывают необходимость резюмировать результаты обсуждения проблемы переноса заряда и особенно физического смысла коэффициентов переноса заряда при хемосорбции, которые могут быть вычислены из экспериментальных данных. В настоящей работе мы ограничимся анализом только равновесных адсорбционных явлений.

Рассмотрим простейший случай редокс-системы, которая описывается суммарным уравнением



а в действительности протекает через некоторое промежуточное адсорбционное состояние А, т. е. включает по крайней мере две адсорбционные стадии:



где величины n_1 и n_2 по соображениям, изложенным ниже, мы будем называть формальными коэффициентами переноса заряда. Очевидно, что $n_1 + n_2 = 1$. При хемосорбции ионов или молекул процесс может заканчиваться, например, на стадии (1a). В этом частном случае обычно не говорят о редокс-системе, но приведенные ниже соотношения оказываются, как будет показано далее, при этом все же справедливыми.

Обозначим гиббсовские адсорбции О и R соответственно через G_O и G_R . Под гиббсовскими адсорбциями G_O и G_R мы понимаем доступные непосредственному экспериментальному определению количества соответствующих компонентов, которые необходимо ввести в систему, чтобы при увеличении

поверхности электрода на 1 см^2 без подвода электричества извне химические потенциалы этих компонентов в объемной фазе оставались неизменными. Очевидно, при этом потенциал электрода также сохраняет свое постоянное значение. По определению гиббсовская адсорбция растворителя $\Gamma_s=0$. Наличие двух гиббсовских адсорбций Γ_O и Γ_R при одном адсорбированном состоянии означает, что вещество А может быть получено как из компонента О (по уравнению (1а)), так и из компонента R (по уравнению (1б)). Если вещество А образуется только из компонента О или только из компонента R, то к поверхности электрода должны подводиться соответствующие количества положительного или отрицательного электричества, которые мы называем полными зарядами поверхности [14].

В случае одноэлектронного электрохимического процесса хотя бы один из компонентов редокс-системы должен быть заряженной частицей. Поэтому для выполнения условия электронейтральности при установлении адсорбционного равновесия необходимо, чтобы в объеме раствора присутствовали и другие катионы и анионы, участвующие в образовании двойного электрического слоя. Предположим вначале для простоты, что перенос заряда для этих ионов отсутствует. Как показано в [7, 10, 11], в таких условиях формальные коэффициенты переноса заряда n_1 и n_2 на стадиях (1а) и (1б) определяются соотношениями

$$n_1 = - \left(\frac{\partial Q'}{\partial \Gamma_z} \right)_\varphi = \left(\frac{\partial \Gamma_R}{\partial \Gamma_z} \right)_\varphi, \quad (2a)$$

$$n_2 = \left(\frac{\partial Q''}{\partial \Gamma_z} \right)_\varphi = \left(\frac{\partial \Gamma_O}{\partial \Gamma_z} \right)_\varphi, \quad (2б)$$

где Q' и Q'' — полные заряды поверхности [14]; $\Gamma_z = \Gamma_O + \Gamma_R$, т. е. поверхностный избыток вещества А, полученный за счет адсорбции как О, так и R; φ — потенциал электрода (все величины здесь и ниже выражены в электрических единицах).

Для пояснения физического смысла соотношений (2а) и (2б) рассмотрим прежде всего идеализированный случай, когда адсорбция О и R на электроде не изменяет параметров двойного слоя. Величина $dQ' = -d\Gamma_R$ представляет количество электричества, которое нужно подвести к системе для сохранения постоянства φ , когда увеличение адсорбции данного вещества на $d\Gamma_z$ происходит за счет окисленной формы. Когда адсорбция не сопровождается подводом электричества извне, то переход от окисленной формы к восстановленной происходит путем отдачи электроду количества электричества $d\Gamma_R$. Если адсорбционное равновесие без подвода электричества извне может быть осуществлено за счет адсорбции вещества целиком в окисленной форме, то $d\Gamma_R=0$ и $n_1=0$, а $n_2=1$. Если $d\Gamma_R$ отлично от нуля, то отношение $\partial \Gamma_R / \partial \Gamma_z$ можно рассматривать как меру переноса заряда. Если $d\Gamma_R = d\Gamma_z$, т. е. для осуществления адсорбционного равновесия нужно лишь вещество в восстановленной форме, а подается оно в окисленной, то $n_1=1$, а $n_2=0$.

При адсорбции за счет восстановленной формы адсорбированное вещество отдает электроду количество электричества $-d\Gamma_O$ и коэффициент переноса заряда процесса десорбции (1б) следует приравнять $\partial \Gamma_O / \partial \Gamma_z$. Если вещество в адсорбированное состояние переходит целиком в восстановленной форме, то $d\Gamma_O=0$, $n_2=0$ и $n_1=1$. Подобным же образом, если вещество переходит в адсорбированное состояние целиком в окисленной форме, а подается оно в восстановленной, то $d\Gamma_O = d\Gamma_z$, $n_2=1$ и $n_1=0$, что соответствует полной затрате электричества, необходимой для перехода от R к О.

Для вычисления величин n_1 и n_2 иногда удобнее исходить из соотношений, относящихся не к определенному значению φ , а к заданным μ_O и μ_R (химическим потенциалам О- и R-форм). Как было показано для частного

случая в [17], а в общем виде в [7, 10] *,

$$\left(\frac{\partial \Gamma_R}{\partial \Gamma_\Sigma}\right)_\Phi = \left[\left(\frac{\partial \Gamma_R}{\partial \mu_O}\right)_{\mu_R} + \left(\frac{\partial \Gamma_R}{\partial \mu_R}\right)_{\mu_O}\right] / \left[\left(\frac{\partial \Gamma_\Sigma}{\partial \mu_R}\right)_{\mu_O} + \left(\frac{\partial \Gamma_\Sigma}{\partial \mu_O}\right)_{\mu_R}\right], \quad (3a)$$

$$\left(\frac{\partial \Gamma_O}{\partial \Gamma_\Sigma}\right)_\Phi = \left[\left(\frac{\partial \Gamma_O}{\partial \mu_R}\right)_{\mu_O} + \left(\frac{\partial \Gamma_O}{\partial \mu_O}\right)_{\mu_R}\right] / \left[\left(\frac{\partial \Gamma_\Sigma}{\partial \mu_R}\right)_{\mu_O} + \left(\frac{\partial \Gamma_\Sigma}{\partial \mu_O}\right)_{\mu_R}\right]. \quad (3б)$$

В том случае, если электрохимический процесс является не 1-, а n -электронным, величины n_1 и n_2 следует заменить на n_1/n и n_2/n .

Вышесказанное поясняет, почему величины n_1 или n_2 можно назвать «коэффициентами переноса заряда». Необходимо отметить, что представление о частичном переносе заряда при адсорбции на электродах было введено Лоренцом [1-3]. В отличие от приведенной выше трактовки Лоренц рассматривает границу раздела между металлом и раствором с микрофизической точки зрения. При этом перенос заряда в процессе адсорбции означает, что электронные оболочки контактирующих с металлом ионов или молекул частично проникают за эту границу раздела. Весь заряд со стороны металла за такой микрофизической границей рассматривается как истинный заряд электрода, а доля заряда, перенесенного через границу раздела, характеризуется элементарным (или микроскопическим, истинным) коэффициентом переноса λ . Если адсорбированные частицы не влияют на структуру двойного слоя, то величины n_1 и n_2 идентичны величинам коэффициентов переноса заряда λ по Лоренцу **.

Приведенное выше толкование не учитывает, что величины n_1 и n_2 , вообще говоря, не обращаются в нуль, если заряд адсорбирующейся частицы не изменяется в процессе адсорбции. В действительности, если адсорбирующаяся частица обладает собственным дипольным моментом, вытесняет ориентированные диполи воды, изменяет емкость двойного слоя, словом, как-то влияет на распределение зарядов в двойном слое, то для поддержания постоянства Φ при ее адсорбции необходимо затратить некоторое количество электричества, так что термодинамические величины n_1 и n_2 не могут служить количественной мерой переноса заряда в смысле Лоренца. По сути дела, величины n_1 и n_2 в общем случае дают информацию не о состоянии вещества в адсорбированном слое, а о том, какие компоненты раствора необходимы для его образования. Поэтому правильно называть величины n_1 и n_2 «формальными коэффициентами переноса заряда» [11] (в [7] предложен термин «макроскопический» или «эффективный коэффициент переноса заряда») ***.

Введем модельное представление о поверхностном слое, согласно которому адсорбированное вещество состоит частично из вещества О и частично из вещества R. Пусть величины A_O и A_R представляют собой вклады компонентов О и R в поверхностный избыток адсорбированного вещества. Как показано в [14], $\Gamma_O = A_O + \epsilon$ и $\Gamma_R = A_R - \epsilon$, где ϵ — свободный заряд поверхности электрода. В отличие от гиббсовских адсорбций Γ_O и Γ_R величины A_O , A_R и ϵ нельзя определить экспериментально, не вводя некоторых модельных допущений. Так, в работах, посвященных адсорбционным явлениям на платиновых металлах [15-19], предполагалось, что свободный заряд ϵ определяется реакцией ионизации адсорбированного водорода $H_{адс} - \bar{e} \rightleftharpoons H^+$, причем при избытке поверхностно-неактивного электролита фона все ионы

* При выводе соотношений (3) используется равенство производных $(\partial \Gamma_O / \partial \mu_R)_{\mu_O} = (\partial \Gamma_R / \partial \mu_O)_{\mu_R}$, которое следует из свойств полного дифференциала обратимой поверхностной работы в уравнении Гиббса или из соотношений взаимности Онзагера в термодинамике необратимых процессов [10].

** Строго говоря, могут сохраниться расхождения, связанные с различным определением положения границы раздела, которые, однако, исчезают в разбавленных растворах.

*** Величины, эквивалентные n_1 или n_2 , Лоренц обозначает буквами l и f .

водорода, как не обладающие специфической адсорбируемостью, удаляются из поверхностного слоя, так что $A_O=0$ и $\Gamma_O=\varepsilon$. Определенный таким образом заряд ε не учитывает не только переноса заряда при адсорбции других ионов раствора, но и полярности связи $Pt-H_{адс}$. Иначе говоря, данное выше определение свободного заряда ε не совпадает с определением свободного заряда в работах Лоренца, однако соответствует обычному пониманию этого термина в теории двойного слоя и потенциалов нулевого заряда.

Из связи гиббсовских адсорбций Γ_O и Γ_R с поверхностными избытками A_O и A_R можно получить следующие уравнения:

$$v_1 = \left(-\frac{\partial A_R}{\partial (A_O + A_R)} \right)_\varphi = \left(\frac{\partial (\Gamma_R + \varepsilon)}{\partial \Gamma_\Sigma} \right)_\varphi = n_1 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma_\Sigma} \right)_\varphi, \quad (4a)$$

$$v_2 = \left(\frac{\partial A_O}{\partial (A_O + A_R)} \right)_\varphi = \left(\frac{\partial (\Gamma_O - \varepsilon)}{\partial \Gamma_\Sigma} \right)_\varphi = n_2 - \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma_\Sigma} \right)_\varphi, \quad (4b)$$

которые характеризуют соотношение компонентов O и R в адсорбированном состоянии. Выражения (4) формально эквивалентны уравнениям Лоренца [1-3], связывающим коэффициенты l и λ . Однако различия в определении свободного заряда в наших работах и в работах Лоренца, которые мы отмечали выше, обуславливают различный физический смысл коэффициентов v и λ . Эти коэффициенты эквивалентны лишь в том случае, если при изменении суммарной адсорбции Γ_Σ не происходит никаких изменений в строении двойного электрического слоя, т. е. $(\partial \varepsilon / \partial \Gamma_\Sigma)_\varphi = 0$. В этом случае $v = \lambda = n = l$.

Рассмотрим более подробно систему, где адсорбирующееся вещество находится в поверхностном слое только в R-форме, т. е. $A_O=0$. В этом случае, согласно соотношениям (4), $v_1=1$ и $v_2=0$, однако формальные коэффициенты переноса $n_1 \neq 1$ и $n_2 \neq 0$ *. Действительно, по принятому условию $\Gamma_O=\varepsilon$, $\Gamma_R=-\varepsilon+A_R$ и $\Gamma_\Sigma=A_\Sigma=A_R$, а следовательно **,

$$n_1 = 1 - \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial A_R} \right)_\varphi = 1 - \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial A_\Sigma} \right)_\varphi, \quad (5a)$$

$$-n_2 = - \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial A_R} \right)_\varphi = - \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial A_\Sigma} \right)_\varphi. \quad (5b)$$

Примером, как уже отмечалось выше, может служить адсорбция водорода на платинированном платиновом электроде в присутствии избытка постоянного электролита в предположении, что ион H^+ не проявляет специфической адсорбируемости на поверхности платины и легко вытесняется посторонними поверхностно-неактивными катионами из ионной обкладки двойного электрического слоя [21, 22]. Таким образом, $A_{H^+}=0$, $\Gamma_\Sigma=A_H$, $\mu_O=\mu_{H^+}$ и $\mu_R=\mu_H$, откуда, согласно уравнениям (3) и (5),

$$n_1 = 1 - \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial A_H} \right)_\varphi = \left(\frac{\partial A_H}{\partial \mu_{H^+}} \right)_{\mu_H} / \left[\left(\frac{\partial A_H}{\partial \mu_H} \right)_{\mu_{H^+}} + \left(\frac{\partial A_H}{\partial \mu_{H^+}} \right)_{\mu_H} \right], \quad (6a)$$

$$-n_2 = - \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial A_H} \right)_\varphi = - \left(\frac{\partial A_H}{\partial \mu_{H^+}} \right)_{\mu_H} / \left[\left(\frac{\partial A_H}{\partial \mu_H} \right)_{\mu_{H^+}} + \left(\frac{\partial A_H}{\partial \mu_{H^+}} \right)_{\mu_H} \right]. \quad (6b)$$

Величина n_1 выражает в этом случае формальный коэффициент переноса заряда при переходе иона H^+ в адсорбированный атом H, а $-n_2$ — тот же

* Тот вывод, что $v_2=0$ при $n_2 \neq 0$, не должен вызывать удивления, так как при сделанных предположениях свободный заряд ε возникает лишь в результате реакций (1a) или (1b). Заряды, обуславливающие полярность связи O или R с поверхностью электрода, к нему не причисляются.

** В уравнении (5b) перед n_2 стоит минус, так как положительное n_2 относится к процессу десорбции, а не адсорбции (ср. уравнение (1b)).

коэффициент для перехода растворенного атома Н в адсорбированный*. Хотя последний процесс и неосуществим на опыте, величина n_2 нас интересует, так как дает представление о степени полярности связи Pt—Н и влиянии $N_{адс}$ на емкость двойного электрического слоя. Значения n_1 и n_2 для адсорбции иона H^+ и атома Н на платинированной платине в различных средах и при различных рН были рассчитаны и обсуждены в [7, 11].

Выше рассматривались процессы, протекающие через одно адсорбированное состояние, в частности $N_{адс}$. Нетрудно распространить результаты на случай, когда необходимо принимать во внимание два адсорбированных состояния, например $N_{адс}^+$ и $N_{адс}^-$. Очевидно, при этом необходимо ввести еще один формальный коэффициент переноса заряда, который в данном случае характеризует переход растворенного иона водорода $H_{раств}^+$ в $N_{адс}^+$.

В рамках предлагаемой нами модели этот коэффициент близок к нулю.

Если адсорбирующееся вещество в поверхностном слое находится целиком в О-форме, то $A_R=0$, $\Gamma_O=\varepsilon+A_O$, $\Gamma_R=-\varepsilon$ и $\Gamma_\Sigma=A_O$.

В этом случае

$$n_1 = - \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma_O} \right)_\varphi = - \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial A_\Sigma} \right)_\varphi, \quad (7a)$$

$$n_2 = 1 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma_O} \right)_\varphi = 1 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial A_\Sigma} \right)_\varphi. \quad (7b)$$

Введем теперь дополнительное предположение, согласно которому вещество в объеме раствора находится практически целиком в виде той формы, в которой оно адсорбируется (в виде R-формы в случае, описываемом уравнением (5б), и О-формы в случае применимости уравнения (7а)), т. е. перейдем от общего случая редокс-системы к процессу адсорбции из раствора, который содержит только один из ее компонентов, и притом безразлично какой. Уравнения (5б) и (7а) можно теперь привести к единому виду, опустив индексы 1 и 2 и относя n_i к процессу адсорбции, а не десорбции:

$$n_i = - \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial A_\Sigma} \right)_\varphi. \quad (8)$$

Уравнение (8) выражает, согласно вышесказанному, величину обмена зарядом между объемом раствора и поверхностью электрода, обеспечивающим выполнение условия $\varphi = \text{const}$ при процессе адсорбции.

Феттер и Шульце [8, 9] предложили назвать величину, аналогичную n_i , которую они обозначают через γ , в случае хемосорбции любой частицы i «валентностью электросорбции» (electrosorption valency). Величина γ , по Феттеру и Шульце, в простейшем случае присутствия избытка постороннего специфически неадсорбирующегося электролита определяется соотношением

$$\gamma_i = - \left(\frac{\partial q}{\partial \Gamma_i} \right)_\varphi. \quad (9)$$

Величина Γ_i , означающая, по терминологии Феттера и Шульце, гиббсовскую адсорбцию i -го компонента, соответствует, однако, не нашему Γ_i , а нашему A_i [11, 12, 14], которое в случае систем, описываемых уравнениями (5б) и (7а), тождественно A_Σ , а величина q соответствует нашему определению свободного заряда ε . Положительное значение γ_i характеризует час-

* Поскольку $-(\partial \varepsilon / \partial A_H)_\varphi = (\partial \varphi / \partial A_H)_\varepsilon / (\partial \varphi / \partial \Gamma_{H^+})_{A_H}$, то, как это было показано уже в [15], величина n_2 выражает отношение вкладов атома водорода (X) и процесса его ионизации (Y) (т. е. свободного заряда и компенсирующего его иона) в возникновение разности потенциалов.

тичное окисление вещества i при его переходе в адсорбированное состояние. Таким образом, существует полная аналогия между определениями n_i в уравнении (8) и γ_i в уравнении (9). Феттер и Шульце нашли величину «валентности электросорбции» для большого числа адсорбционных процессов и показали также, какой вид следует придать уравнению (9), чтобы оно было применимо к системам, не содержащим избытка постороннего электролита. Полученные результаты представляют интерес, однако, как указывают и сами авторы и как следует из вышесказанного, величина γ_i не идентична величине λ Лоренца, так как влияние адсорбции на ϵ зависит не только от переноса заряда, но и от эффективного дипольного момента адсорбированной частицы, ее положения в адсорбированном состоянии в пределах плотного слоя и вызванного адсорбцией изменения емкости последнего. Поэтому мы считаем термин «формальный коэффициент переноса заряда» более правильным, чем термин «валентность электросорбции»*.

Рассмотрим в заключение случай, когда имеет место перенос заряда не только при адсорбции O и R, но и при адсорбции других ионов раствора. Необходимо отметить, что, например, для платиновых металлов, по-видимому, лишь при адсорбции Li^+ и F^- и с несколько худшим приближением при адсорбции Na^+ и SO_4^{2-} можно не учитывать переноса заряда. Предположим, что перенос заряда, кроме компонентов O и R, наблюдается только для одного иона (j) раствора. Используя уравнение Гиббса

$$d\sigma = -\Gamma_O d\mu_O - \Gamma_R d\mu_R - \Gamma_j d\mu_j \quad (10)$$

и уравнение Нернста

$$d\varphi = d\mu_O - d\mu_R, \quad (11)$$

можно получить следующие соотношения:

$$n_1^j = (\partial \Gamma_R / \partial \Gamma_{\Sigma})_{\varphi, \mu_j} = (\partial \mu_O / \partial \varphi)_{\Gamma_{\Sigma}, \mu_j}, \quad (12a)$$

$$n_2^j = (\partial \Gamma_O / \partial \Gamma_{\Sigma})_{\varphi, \mu_j} = -(\partial \mu_R / \partial \varphi)_{\Gamma_{\Sigma}, \mu_j} \quad (12b)$$

(σ — обратимая работа образования поверхности, Γ_j — гиббсовская адсорбция j -го компонента, $\Gamma_{\Sigma} = \Gamma_O + \Gamma_R$). Однако, как было отмечено Шульце и Феттером [13], величины n_1^j и n_2^j , рассчитываемые по уравнениям (12), в действительности относятся не только к процессу адсорбции компонентов O и R, но и отражают сопровождающее эти процессы изменение адсорбции компонента j при $\mu_j = \text{const}$. Именно поэтому величины n_1 и n_2 в уравнениях (12) отмечены индексом j . Отметим, что величины n_1 и n_2 , рассчитанные ранее [7, 11] для реакции $\text{H}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_{\text{адс}}$ в растворах хлорида и бромиды постоянной концентрации, в действительности являются коэффициентами n_1^j и n_2^j , поскольку нельзя пренебрегать переносом заряда при адсорбции ионов Cl^- и Br^- на платиновых металлах. На это обстоятельство было справедливо указано Феттером и Шульце [12, 13].

Следует, однако, подчеркнуть, что даже при отсутствии специфической адсорбции компонента j , входящего в состав электролита фона, величины n_1 и n_2 , рассчитываемые по уравнениям (2) при $\mu_j = \text{const}$, все равно отражают изменение Γ_j из-за изменения строения диффузного слоя при адсорбции O и R, только в меньшей степени, чем при наличии специфической адсорбции.

* Особенно неоправданным нам кажется применение термина «валентность электросорбции» к величине γ_i в тех случаях, когда практически все влияние адсорбции на заряд электрода определяется изменением строения двойного электрического слоя, как, например, при адсорбции предельных органических соединений на границе ртуть/раствор. Ошибочное понимание нашей трактовки переноса заряда в [9] было позже исправлено [12]. В только что появившейся работе [23] предлагается еще одно обозначение и наименование — «коэффициент заряд-покрытие (charge coverage coefficient) Z_E » — для величины, эквивалентной n_i и γ_i . Обращает на себя внимание полное отсутствие ссылок на советскую литературу в [23].

Используя свойства полного дифференциала, можно показать, что

$$n_1^j = \left(\frac{\partial \Gamma_R}{\partial \Gamma_\Sigma} \right)_{\Phi, \Gamma_j} + \left(\frac{\partial \Gamma_R}{\partial \Gamma_j} \right)_{\Gamma_\Sigma, \Phi} \left(\frac{\partial \Gamma_j}{\partial \Gamma_\Sigma} \right)_{\mu_j, \Phi}, \quad (13a)$$

$$n_2^j = \left(\frac{\partial \Gamma_O}{\partial \Gamma_\Sigma} \right)_{\Phi, \Gamma_j} + \left(\frac{\partial \Gamma_O}{\partial \Gamma_j} \right)_{\Gamma_\Sigma, \Phi} \left(\frac{\partial \Gamma_j}{\partial \Gamma_\Sigma} \right)_{\mu_j, \Phi} \quad (13b)$$

Производная $(\partial \Gamma_j / \partial \Gamma_\Sigma)_{\mu_j, \Phi}$ характеризует взаимодействие между компонентом j и компонентами О и R при адсорбции и может быть названа коэффициентом взаимодействия. Производные $(\partial \Gamma_R / \partial \Gamma_j)_{\Gamma_\Sigma, \Phi}$ и $(\partial \Gamma_O / \partial \Gamma_j)_{\Gamma_\Sigma, \Phi}$ являются коэффициентами переноса заряда при адсорбции j -го компонента в условиях, когда постоянство Γ_Σ поддерживается соответственно за счет введения $d\Gamma_R$ и $d\Gamma_O$. Таким образом, хемосорбция j -го компонента при одновременном протекании реакции (1) характеризуется не одним, а двумя формальными коэффициентами переноса заряда:

$$n_j' = (\partial \Gamma_R / \partial \Gamma_j)_{\Gamma_\Sigma, \Phi}, \quad (14a)$$

$$n_j'' = (\partial \Gamma_O / \partial \Gamma_j)_{\Gamma_\Sigma, \Phi}. \quad (14b)$$

Выведенные соотношения могут оказаться полезными при анализе явлений совместной хемосорбции в редокс-системах, в частности, совместной адсорбции водорода и анионов на платиновых металлах.

Выражаем благодарность Б. М. Графову за участие в обсуждении этой статьи.

Поступила
12 декабря 1974 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Lorenz, G. Salié, Z. phys. Chem., **218**, 259 (1961).
2. W. Lorenz, G. Krüger, Z. phys. Chem., **221**, 231 (1962).
3. W. Lorenz, Z. phys. Chem., **248**, 161 (1971); **252**, 374 (1973); **253**, 243 (1973).
4. Б. Б. Дамаскин, Электрохимия, **5**, 771 (1969).
5. R. Parsons, Adv. Electrochemistry and Electrochem. Eng., **7**, 188 (1970).
6. K. J. Vetter, W. J. Plieth, Z. phys. Chem., **61**, 282 (1968); **65**, 189 (1969); Ber. Bunsenges. phys. Chem., **72**, 673 (1968); **73**, 79 (1969); Coll. Czech. Chem. Comm., **36**, 816 (1971).
7. Б. Графов, Е. Пекар, О. Петри, J. Electroanal. Chem., **40**, 179 (1972).
8. K. J. Vetter, J. W. Schultze, Ber. Bunsenges. phys. Chem., **76**, 920, 927 (1972).
9. J. W. Schultze, K. J. Vetter, J. Electroanal. Chem., **44**, 63 (1973).
10. Б. М. Графов, Е. А. Укше, Электрохимические цепи переменного тока, «Наука», М., 1973.
11. А. Фрумкин, В. Дамаскин, О. Петри, J. Electroanal. Chem., **53**, 57 (1974).
12. K. J. Vetter, J. W. Schultze, J. Electroanal. Chem., **53**, 67 (1974).
13. J. W. Schultze, K. J. Vetter, Electrochim. Acta, **19**, 230 (1974).
14. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Б. Б. Дамаскин, Электрохимия, **6**, 614 (1970); J. Electroanal. Chem., **27**, 81 (1970); Сб. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, т. 2, Изд. Тартуск. ун-та, 1970, стр. 5.
15. А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР. Сер. хим., **773** (1936).
16. А. Фрумкин, N. Balashova, V. Kazarinov, J. Electrochem. Soc., **113**, 1011 (1966).
17. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Р. В. Марвет, Электрохимия, **3**, 1311 (1967).
18. А. Фрумкин, О. Петри, А. Kossaya, V. Entina, V. Topolev, J. Electroanal. Chem., **16**, 175 (1968).
19. А. Фрумкин О. Петри, Electrochim. Acta, **15**, 391 (1970).
20. В. Е. Казаринов, О. А. Петрий, В. В. Тополев, А. В. Лосев, Электрохимия, **7**, 1365 (1971); А. Н. Фрумкин, Ж. Н. Малышева, О. А. Петрий, В. Е. Казаринов, Электрохимия, **8**, 599 (1972).
21. О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, И. Г. Щигорев, Электрохимия, **6**, 400 (1970); О. А. Петрий, В. Е. Казаринов, С. Я. Васина, Электрохимия, **6**, 729 (1970).
22. Н. А. Балашова, В. Е. Казаринов, М. И. Кулезнева, Электрохимия, **6**, 398 (1970).
23. W. J. Lorenz, H. D. Herman, H. Wüthrich, F. Hilbert, J. Electrochem. Soc., **121**, 1167 (1974).