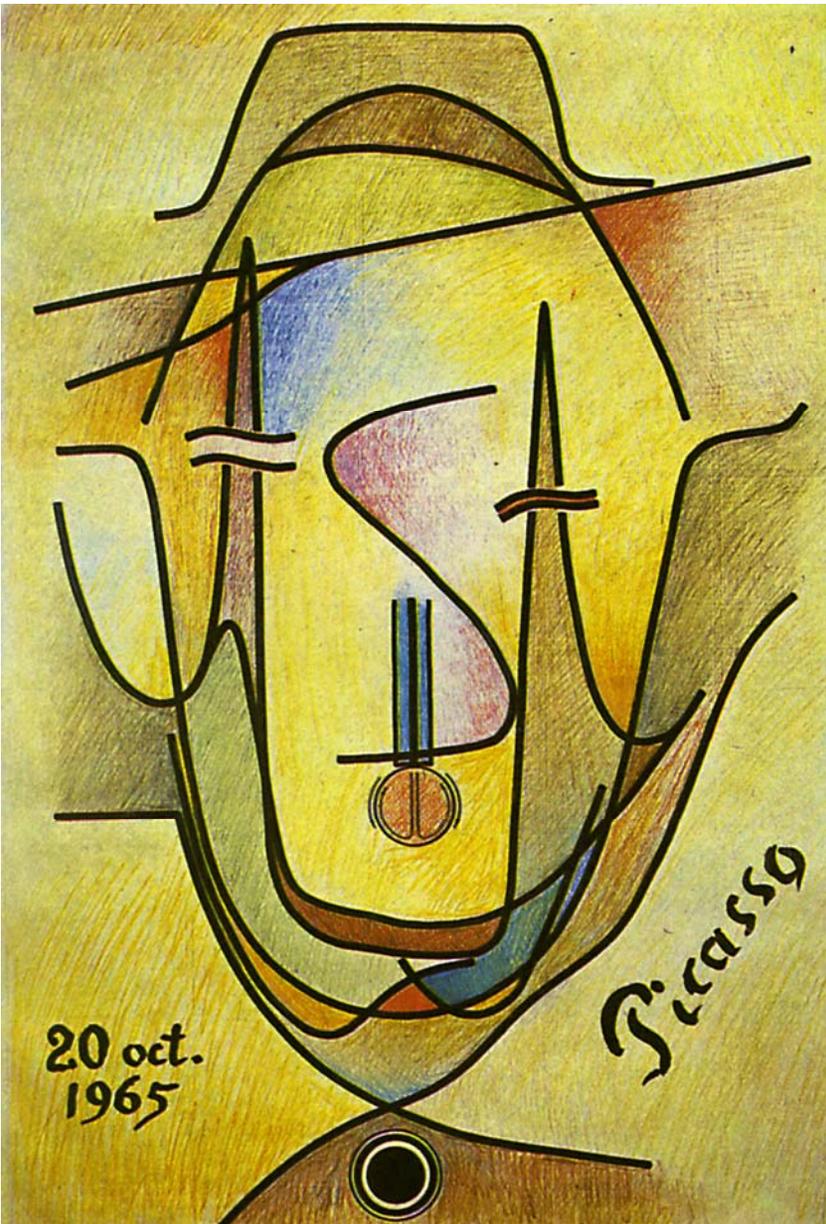
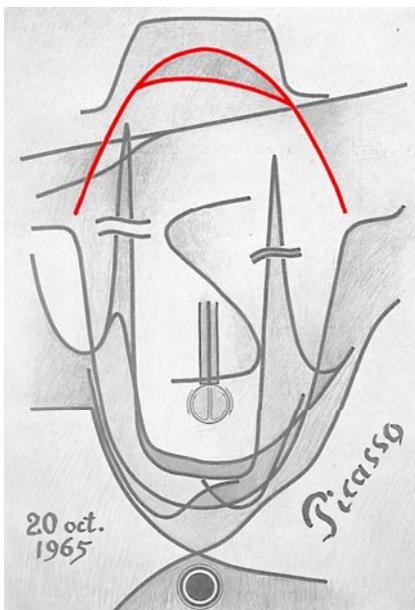


Портрет А.Н.Фрумкина в стиле П.Пикассо



В 1965 году О.А.Петрий и Р.Марвет создали от имени Пабло Пикассо творческий портрет А.Н.Фрумкина, посвященный его 70-летию. Коллекция знаменитых электрохимических кривых, из которых сложился облик юбиляра, является своего рода учебным пособием по классическим методам исследования заряженных межфазных границ и электродных процессов. В настоящем проекте предпринята попытка сделать пособие более развернутым.

Электрокапиллярные явления



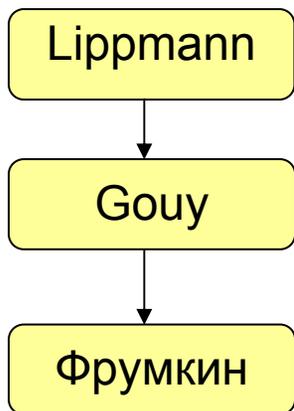
В течение 19 века различными авторами был собран ряд наблюдений качественного характера по изменению формы ртутных электродов под действием электрического поля. Общие законы, лежащие в основе этих явлений, впервые удалось установить **Габриэлю Липпману**. Липпман показал, что поверхностное натяжение на границе ртути – разбавленная серная кислота зависит от потенциала ртутной поверхности.

Им был сконструирован первый капиллярный электрометр. С его помощью Липпман нашел, что при катодной поляризации поверхностное натяжение ртути сначала возрастает, при некотором значении потенциала достигает максимума и затем падает, т.е. электрокапиллярная кривая состоит из восходящей и нисходящей ветвей.

Многие авторы исследовали электрокапиллярные явления, открытые Липпманом; было предложено множество вариантов капиллярного электрометра. Однако, измерения носили, по большей части, качественный характер и сопоставить различные данные было практически невозможно. Это обуславливалось, прежде всего, применением ртутного донного электрода в качестве сравнения, потенциал которого, очевидно, менялся с изменением состава исследуемого раствора.

Большой шаг в области исследования электрокапиллярных явлений был сделан благодаря работам **Жоржа Гуи**. Они содержат богатый практический материал по исследованию растворов неорганических и органических веществ с помощью капиллярного электрометра.

Электрокапиллярные явления сыграли большую роль в изучении **Александром Наумовичем Фрумкиным** термодинамики фундаментальных процессов на границе раздела фаз, в частности, позволили установить строение двойного электрического слоя в разных системах. Как показал Фрумкин, потенциал максимума электрокапиллярной кривой является потенциалом нулевого полного заряда электрода, т.е. поверхность электрода не заряжена.



Габриэль Липпманн

Вывел первое термодинамическое уравнение, справедливое при постоянном составе раствора, связывающее изменение поверхностного натяжения при изменении разности потенциалов с величиной заряда единицы поверхности с другой:

$$q = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E} \right)_{\mu_i}, \text{ где}$$

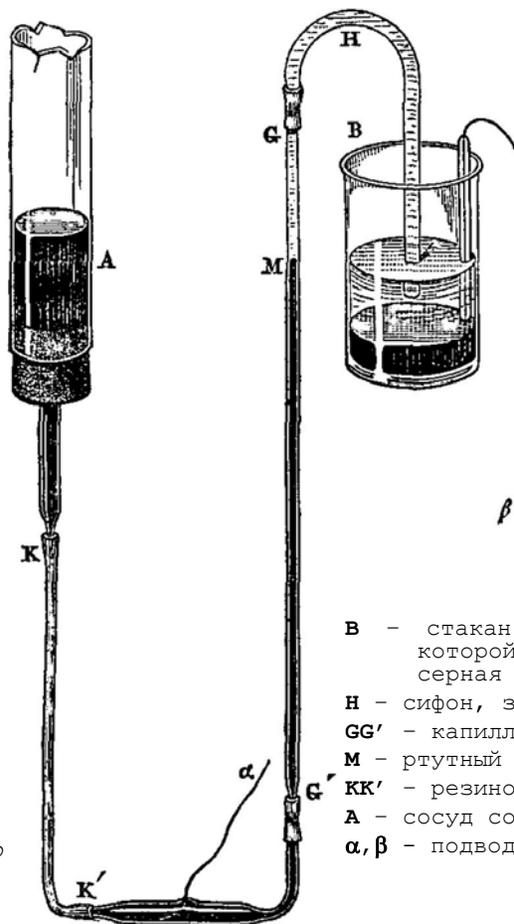
q - заряд единицы поверхности,
 σ - поверхностное натяжение,
 E - потенциал поверхности электрода,
 μ_i - химический потенциал i -ого компонента

Двойное дифференцирование электрокапиллярных кривых по потенциалу приводит к получению кривых дифференциальной емкости электрода.

Стоит отметить, что в течение длительного времени электрометр Липпмана и его модификации, благодаря высокому внутреннему сопротивлению и ничтожному потребляемому току, служили для измерения электрического напряжения с очень высокой точностью (до единиц микровольт), в том числе как нуль-инструмент в компенсационном методе измерения. Электрометр Липпмана сыграл важнейшую роль в зарождении и развитии электрокардиографии.

В работе Липпмана "Relations entre les phenomenes electriques et capillaries" были описаны два типа капиллярных электрометров, мотор, работающий на электрокапиллярном принципе, приведен вывод уравнения.

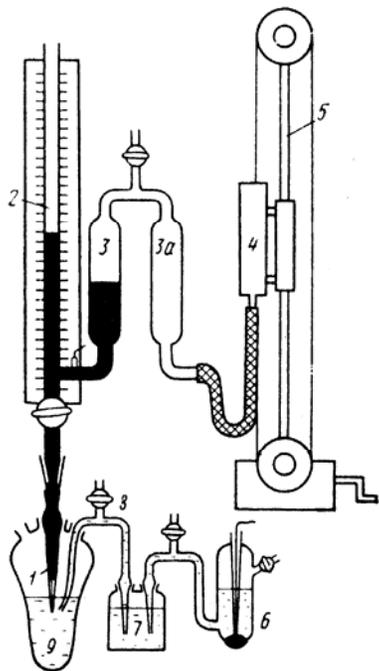
[G. Lippmann "Relations entre les phenomenes electriques et capillaries", Ann. chim. phys. \(5\), 5, 494 \(1875\)](#)



- B** - стакан со ртутью, поверх которой налита разбавленная серная кислота
- H** - сифон, заполненный кислотой
- GG'** - капиллярная трубка
- M** - ртутный мениск
- KK'** - резиновый шланг
- A** - сосуд со ртутью
- α, β** - подводящие контакты

Для измерения электрокапиллярной кривой контакты α и β соединяют с источником постоянного напряжения (потенциометр). При этом поляризуется только ртутный мениск **M** в капилляре **GG'**, в то время как потенциал ртути в стакане **B** остается неизменным. Катетометром определяют положение ртутного мениска в капиллярной трубке в зависимости от приложенного напряжения. Эта зависимость, выраженная графически, представляет собой электрокапиллярную кривую.

Жорж Гуи



Капиллярный электрометр Гуи:
1 – конический капилляр; 2 – вертикальная барометрическая трубка со ртутью; 3, 3а – стеклянные резервуары; 4 – металлический резервуар со ртутью; 5 – подъемное устройство; 6 – каломельный электрод сравнения; 7 – сосуд с насыщенным раствором KCl; 8 – соединительный мостик; 9 – измерительная ячейка

В отличие от Липпмана, Гуи использовал капиллярный электрометр для изучения зависимости поверхностного натяжения ртути от потенциала в растворах различного состава [1-3]. Он значительно усовершенствовал электрометр, в частности, разделил капиллярный электрод и электрод сравнения, поместив последний в отдельный сосуд, соединенный с ячейкой электролитическим мостиком. Стоит отметить, что именно Гуи ввел в практику электрокапиллярных измерений каломельный и другие ртутные электроды сравнения для последующей адекватной интерпретации данных.

Следует отметить, что в работах Гуи электрокапиллярные кривые представлены в виде зависимостей высоты ртутного столба от потенциала, т.е. зависимостей величин, непосредственно определяемых на практике. Для грамотного использования результатов измерений необходимо переводить единицы высоты столба в единицы поверхностного натяжения, для чего вводится коэффициент связи. Он зависит от геометрических параметров электрометра и, как правило, определяется перед каждой серией измерений. Для калибровки капиллярного электрометра применяется метод Гуи, заключающийся в регистрации электрокапиллярной кривой в стандартном растворе (0,05 М NaHSO_4). В максимуме этой кривой (при потенциале нулевого заряда) при температуре 20°C поверхностное натяжение составляет 426,7 мН/м (определено Гуи по методу краевых углов на лежащей капле).

- [1]. [G. Gouy Sur la fonction electrocapillaire I. - Ann. chim. phys. \(7\), 29, 145 \(1903\)](#)
- [2]. [G. Gouy Sur la fonction electrocapillaire II. - Ann. chim. phys. \(8\), 8, 291 \(1906\)](#)
- [3]. [G. Gouy Sur la fonction electrocapillaire III. - Ann. chim. phys. \(8\), 9, 75 \(1906\)](#)

А. Н. Фрумкин

Вывел основное уравнение электрокапиллярности:

$$d\sigma = -qdE - \left(\frac{q}{z_i F} \right) d\mu_i - \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \text{ где}$$

q - заряд единицы поверхности,

σ - обратимая поверхностная работа,

E - потенциал поверхности электрода,

Z_i - заряд i -ого компонента,

μ_i - химический потенциал i -ого компонента

F - постоянная Фарадея,

Γ_i - адсорбция (поверхностный избыток) i -ого компонента

Развил представления об адсорбции частиц на заряженных поверхностях; изучая зависимости степени заполнения поверхности адсорбатом от потенциала предложил изотерму, описывающую адсорбцию органических соединений на электродах (изотерма Фрумкина).

Совместно с В.Г. Левичем развил теорию полярографических максимумов, причина которых заложена в тангенциальных движениях поверхности жидкого электрода.

[1]. [A. Frumkin Zur Theorie der Elektrokapillarität. I. Kapillarelectrische Erscheinungen im nicht wasserigen Lösungsmitteln. - Z. phys. Chem., 1923, Bd. 103, S. 43](#)

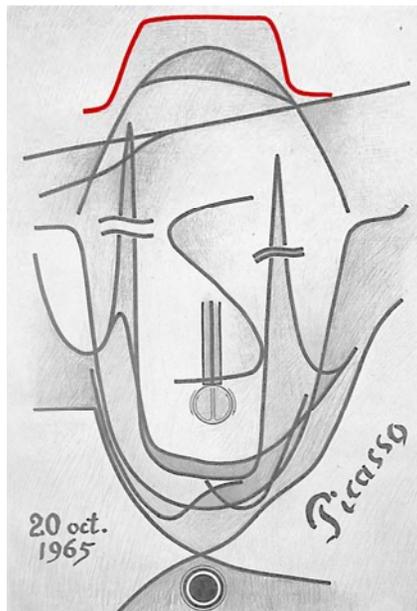
[2]. [A. Frumkin Zur Theorie der Elektrokapillarität. II. - Z. phys. Chem., 1923, Bd. 103, S. 55](#)

Зависимость заполнения поверхности органическим адсорбатом от потенциала

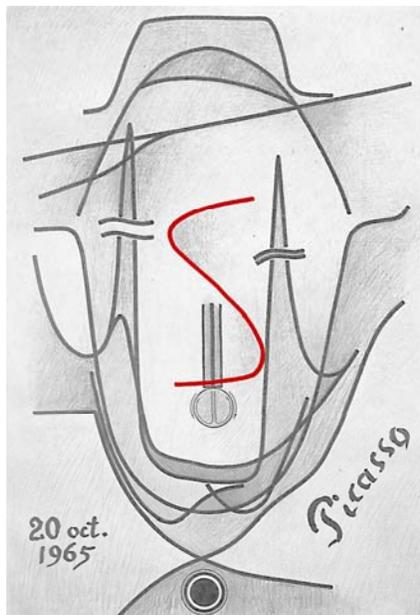
Зависимости заполнения поверхности могут быть получены экспериментальным путем (из электрокапиллярных кривых или из кривых дифференциальной емкости), а также теоретически на основании расчетов, основанных на моделировании адсорбционных явлений изотермой Фрумкина.

Низкая степень заполнения поверхности, характерная для высоких положительных и отрицательных зарядов электрода, обусловлена индуцируемой зарядом десорбцией органического вещества, т.е. вытеснением электростатическим полем диэлектрика с низким значением электрической проницаемости. При низких значениях заряда поверхности наблюдается значительная степень заполнения. Наклон участка кривой между потенциалами десорбции органического вещества объясняется специфическими взаимодействиями частиц в адсорбционном слое.

Характерные участки десорбции на кривых дифференциальной емкости отражаются в виде пиков.



Изотерма Фрумкина



Для модельных описаний адсорбционных явлений традиционно используют разные эмпирические изотермы адсорбции.

На основании анализа кривых дифференциальной емкости и зависимостей степени заполнения поверхности адсорбатом от потенциала было предсказано, что изотермы адсорбции многих органических веществ должны иметь S-образную форму, что свидетельствует о взаимодействии адсорбированных частиц между собой. Фрумкин в 1925-26 гг. предложил изотерму, выведенную из изотермы Ленгмюра с учетом взаимодействия между частицами адсорбата (по аналогии вывода уравнения Ван-дер-Ваальса состояния газа из уравнения Менделеева-Клапейрона):

$$\beta c = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta) , \quad (1)$$

где:

β – константа адсорбционного равновесия, являющаяся некоторой функцией потенциала;

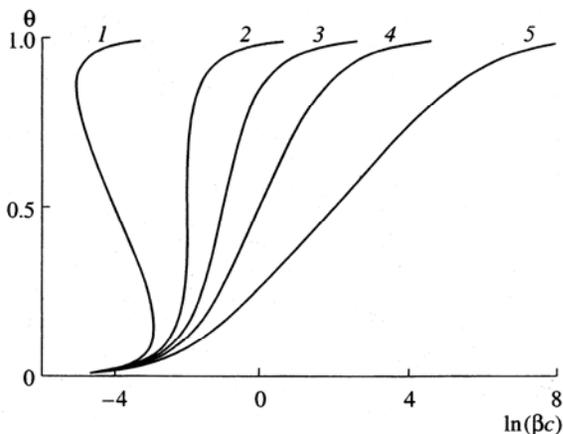
θ – степень заполнения поверхности адсорбатом;

c – объемная концентрация адсорбирующегося вещества;

a – параметр межмолекулярного взаимодействия адсорбированных частиц.

При $a > 0$, изотерма описывает притягательное взаимодействие, если $a < 0$ – отталкивательное. При $a = 0$, что эквивалентно отсутствию взаимодействий, изотерма Фрумкина превращается в изотерму Ленгмюра.

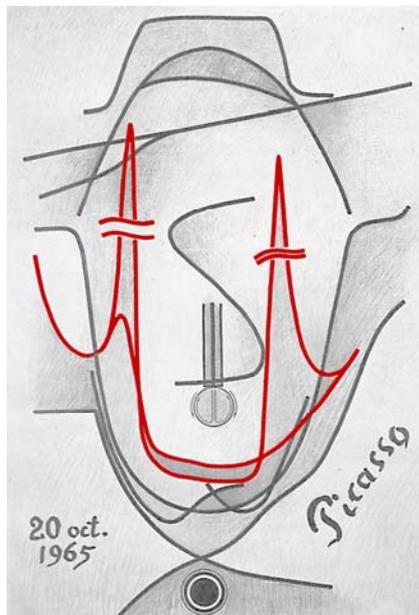
Следует отметить, что в западной литературе коэффициент $(-2a)$ часто заменяют аттракционной постоянной g .



Изотермы адсорбции, рассчитанные по уравнению (1) при различных значениях параметра a : 1 – 4, 2 – 2, 3 – 1, 4 – 0, 5 – -2

[A. Frumkin Die Kapillarkurve der höheren Fettsäuren und die Zustandsgleichung der Oberflächenschicht.– Z. phys. Chem., 1925, Bd. 116, S. 466](#)

Кривые дифференциальной емкости



Анализ кривых зависимости дифференциальной емкости электрода от потенциала представляет собой очень важный метод изучения двойного электрического слоя. Так, кривые емкости позволяют судить об адсорбции органических соединений на электродах.

Дифференциальная емкость двойного слоя является значительно более чувствительной функцией адсорбции органических молекул на поверхности электрода, чем пограничное натяжение.

Используя уравнение Липпмана и определения электрической емкости конденсатора как производной заряда по потенциалу, можно представить емкость как вторую производную поверхностного натяжения по потенциалу.

Минимум на кривых дифференциальной емкости соответствует максимуму электрокапиллярной кривой, т.е. емкость электрода при потенциале нулевого заряда минимальна.

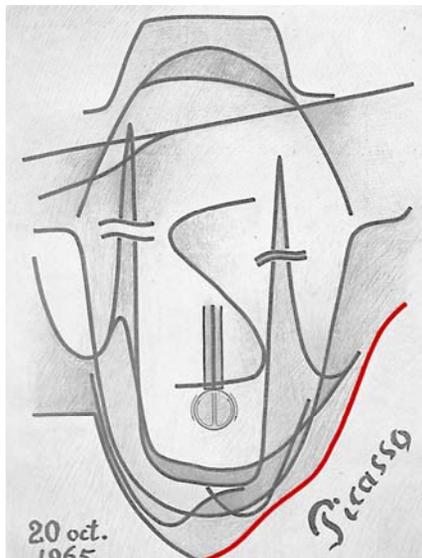
Изучая формы электрокапиллярных кривых в присутствии алифатических органических соединений, можно ожидать появления области низких значений емкости, ограниченной с обеих сторон пиками адсорбции-десорбции, соответствующими резким изменениям заряда поверхности в узком интервале потенциалов. При больших отрицательных и положительных зарядах поверхности следует ожидать сближения кривых, зарегистрированных в присутствии и без добавок органических веществ.

Впервые кривые дифференциальной емкости указанной формы были получены Фрумкиным и Проскурниным в растворах сульфата натрия, насыщенных *n*-октиловым спиртом [1]. Авторы обратили особое внимание на чистоту применяемых реактивов и показали, что надежные результаты и правильные кривые можно получить лишь при соблюдении высокой чистоты эксперимента.

Наиболее точным прибором для измерения кривых дифференциальной емкости является мост переменного тока Вина-Максвелла [2], построенный по аналогии с мостами Уитстона и Кольрауша, содержащий прецизионные сопротивления, конденсаторы и индуктивности для компенсации полного импеданса электрохимической ячейки.

- [1]. *M. Proskurnin, A. Frumkin A new determination of the capacity of the electrical double layer.- Trans. Faraday Soc., 1935, vol. 31, № 164(1), p. 110*
- [2]. *M. Wien Ueber die Polarisation bei Wechselstrom. - Ann. Phys., 1896, Bd. 58, S. 37*

Кривая заряжения платины



В 1934–36 гг. Фрумкин с сотрудниками были начаты исследования адсорбции ионов и атомов на платиновых металлах. Для изучения состояния поверхности платинового электрода в растворах электролитов был развит метод кривых заряжения.

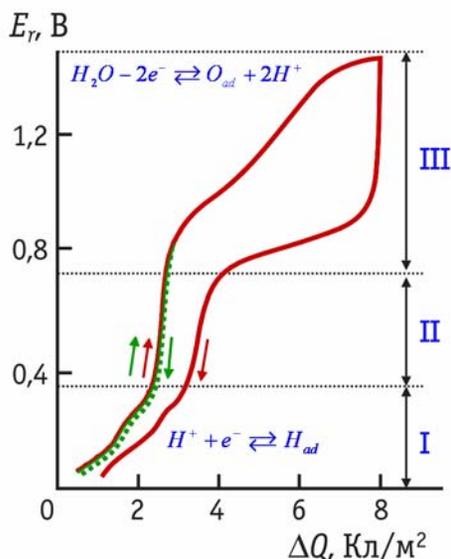
Этот метод заключается в определении зависимости потенциала электрода E_r , измеренного относительно обратимого водородного электрода в том же растворе, от пропущенного заряда ΔQ в условиях гальваностатической поляризации (гальваностатическая хронопотенциометрия).

А.Н. Фрумкин и А.И. Шлыгиним было показано [3, 4], что изучение термодинамических свойств электродов, адсорбирующих водород, методом кривых заряжения возможно при выполнении следующих условий:

1. Количество водорода, растворенного в электролите, пренебрежимо мало по сравнению с количеством адсорбированного водорода;

2. При поляризации электрода протекают только процессы заряжения ионного двойного слоя и реакции, приводящие к образованию адатомов H_{ad} и O_{ad} .

На кривой заряжения платинированной платины в разбавленной серной кислоте можно выделить три области, которые традиционно называют водородной (I), двойнослойной (II) и кислородной (III). Названия отвечают тем процессам, на которые в основном затрачивается заряд в данном интервале потенциалов. Различия наклонов участков I, II и III определяются существенно более высокой адсорбционной емкостью границы платина/раствор по сравнению с емкостью ионного двойного слоя. Условность разделения на эти области подчеркивались уже в первых работах [5, 6].



Кривая заряжения платины в 0,5 М H_2SO_4

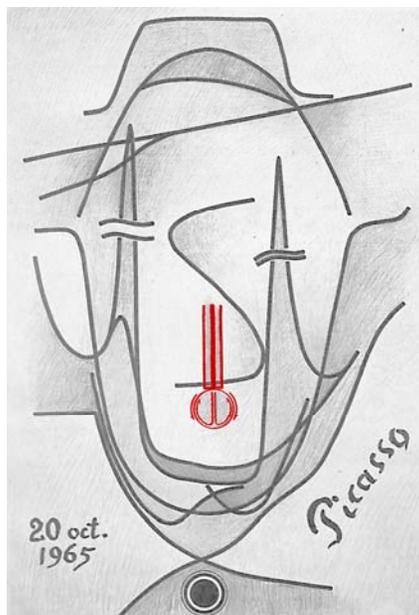
При разных знаках поляризующего тока $\Delta Q, E$ – кривые практически совпадают, если измерения проводить только в областях I и II. Изменение направления тока в области III приводит к возникновению значительного гистерезиса, который указывает на необратимый характер реакции образования адатомов кислорода.

После изобретения А. Хиклингом в 1942 году электронного потенциостата [7] стал все шире использоваться потенциодинамический метод исследования электрохимических систем (вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала). В 1960-е годы этот метод был применен для исследования платиновых металлов.

Потенциодинамические кривые являются производными от кривых заряжения и позволяют выявить более тонкие различия в поведении платиновых металлов в растворах разного состава, чем гальваностатические $\Delta Q, E$ – кривые.

- [1]. [Frumkin A.N. Ionenadsorption an Metallen und Kohle. – Phys. Ztschr. Sowjetunion, 1933, Bd. 4, № 2, S. 239](#)
- [2]. [Фрумкин А. Н., Шлыгин А. И. О платиновом электроде. – Докл. АН СССР, 1934, т. 2, № 3, с. 173](#)
- [3]. [Фрумкин А. Адсорбция ионов на металлах и угле. – Журн. физ. химии, 1934, т. 5, № 2/3, с. 240](#)
- [4]. [Schlygin A., Frumkin A. Über die Platinelectrode. I. Kapazität von platinisiertem Platin in verschiedenen Electrolyten und electromotorisches Verhalten von adsorbiertem Wasserstoff. – Acta physicochim. URSS, 1935, vol. 3, № 6, p. 791](#)
- [5]. [Schlygin A., Frumkin A., Medvedowsky W. Über die Platinelectrode. II. Die Adsorptionseigenschaften der Pt-Electrode. – Acta physicochim. URSS, 1936, vol. 4, № 6, p. 911](#)
- [6]. [Frumkin A., Schlygin A. The platinum electrode. III. Adsorbed atoms and ions on the surface of a platinum electrode. – Acta physicochim. URSS, 1936, vol. 5, № 6, p. 819](#)
- [7]. [A. Hickling Studies in electrode polarisation. Path IV.- The automatic control of the potential of a working electrode.- Tans. Faraday Soc., 1942, vol. 38, p. 27](#)

Тангенциальные движения жидкого электрода



Тангенциальные движения поверхности жидкого (ртутного) электрода, вызванные различными причинами, приводят к возникновению полярнографических максимумов.

В 1903 году Г. Кучера предложил «динамический метод» определения поверхностного натяжения ртути σ для построения электрокапиллярных кривых, заключающийся в определении массы капель ртути, вытекающей из капилляра [1,2]. Полученные этим методом электрокапиллярные кривые совпадали с аналогичными, полученными методом Липпмана (по положению мениска ртути в капилляре), но в разбавленных растворах электролитов в присутствии кислорода воздуха на кривых наблюдался острый максимум.

Позднее в растворах, содержащих растворенный кислород, Я. Гейровским были зафиксированы острые пики на полярнографических кривых (так называемые полярнографические максимумы первого рода) [3]. Они возникают при тех же потенциалах, что максимумы на кривых Кучеры, в растворах с низкой концентрацией фона. Различают положительные и отрицательные максимумы первого рода, возникающие, соответственно, при положительных и отрицательных зарядах электрода.

Как показали А.Н. Фрумкин с сотрудниками [4-7], возникновение максимумов первого рода обусловлено неравномерной поляризацией капельного электрода. Значительную роль играет экранирование капли торцом капилляра.

Неравномерное распределение заряда вдоль поверхности капли создает градиент σ . Возникающие тангенциальные движения поверхности электрода вовлекают в движение прилегающие слои электролита. Таким образом, ток на капельный электрод определяется не только диффузией деполаризатора, но и конвекцией.

А.Н. Фрумкин и В.Г. Левич количественно рассмотрели движение капли ртути в электрическом поле в растворе электролита [8,9]. Тангенциальное движение поверхности свободно падающей капли по отношению к ее центру в этом случае аналогично движению поверхности капли ртути, висящей на конце капилляра. Полученные соотношения были проверены в экспериментах И.А. Багоцкой и А.Н. Фрумкина [10].

В 1939 году Т.А. Крюкова описала возникновение полярнографических максимумов другого характера, которые получили в дальнейшем название максимумов второго рода [11,12]. Они возникают на площадках предельных диффузионных токов, обычно в концентрированных растворах электролитов. Определяющее значение при появлении максимума второго рода имеют свойства капилляра: токи выше предельных диффузионных становятся заметны при линейной скорости течения ртути в капилляре 2 см/с.

Т.А. Крюкова показала, что возникновение максимумов второго рода представляет собой чисто гидродинамическое явление и применила для полуколичественного описания экспериментальных данных уравнения Фрумкина и Левича.

Крюковой был развит метод адсорбционного полярнографического анализа, основанный на высокой чувствительности максимумов второго рода к следовым количествам поверхностно-активных веществ [13,14].

В конце 60-х годов Е.В. Стениной и др. были обнаружены полярнографические максимумы третьего рода, возникающие в присутствии некоторых органических веществ (камфора, борнеол, производные адамантана) [15]. В этом случае спонтанные тангенциальные движения поверхности ртутной капли вызываются неравновесной адсорбцией органических соединений, образующих двумерные конденсированные слои.

- [1]. [G. Kucera Zur Oberflächenspannung von polarisiertem Quecksilber. - Ann. Phys., 1903, Bd. 11, S. 529](#)
- [2]. [G. Kucera Zur Oberflächenspannung von polarisiertem Quecksilber. - Ann. Phys., 1903, Bd. 11, S. 698](#)
- [3]. [J. Heyrovsky, R. Simunek. - Philos. Mag., 1929, vol. 7, p. 951](#)
- [4]. [A. Frumkin, B. Bruns Uber Maxima der Polarisationskurven von Quecksilberkathoden. - Acta physicochim. URSS, 1934, vol. 1, S. 232](#)
- [5]. [З. Иофа, А. Фрумкин. - Докл. АН СССР, 1938, т. 20, с. 293](#)
- [6]. [Б. Брунс, А. Фрумкин, З. Иофа, Ванюкова, Золотаревская - Журнал физической химии, 1939, т. 13, с. 786](#)
- [7]. [З. Иофа, Лосев, Третьяков. - Журнал Физической химии, 1945, т. 19, с. 358](#)
- [8]. [А. Фрумкин, В. Левич Движение твердых и жидких металлических частиц в растворах электролитов. I. Движение в электрическом поле. - Журнал Физической химии, 1945, т. 19, № 12, с. 573](#)
- [9]. [А. Фрумкин, В. Левич Движение твердых и жидких металлических частиц в электрическом поле. II. Токи падающих капель. - Журнал физической химии, 1947, т. 21, № 8, с. 953](#)
- [10]. [И. Багоцкая, А. Фрумкин Потенциалы падающих капель. - Журнал физической химии, 1947, т. 21, № 9, с. 1033](#)
- [11]. [Т.А. Крюкова, Б.Н. Кабанов Возникновение и остановка движений электролита у капельного ртутного катода. - Журнал физической химии, 1939, т. 13, № 10, с. 1454](#)
- [12]. [Т.А. Крюкова, Б.Н. Кабанов Движение раствора возле капельного катода. II. Скорость движений раствора и прирост силы тока на полярографической кривой «сила тока - напряжение» - Журнал физической химии, 1941, т. 15, № 4, с. 475](#)
- [13]. [Т.А. Крюкова Полярографический максимум второго рода и пути его применения в аналитической химии. - Заводская лаборатория, 1948, т. 13, № 7, с. 467](#)
- [14]. [Т.А. Крюкова Упрощенный полярографический метод определения органических поверхностно-активных веществ в воде. - Заводская лаборатория, 1950, т. 16, № 2, с. 134](#)
- [15]. [E.V. Stenina, A.N. Frumkin, N.V. Nikolaeva-Fedorovich, I.V. Osipov Polarographic maxima of the third kind. III. - Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1975? vol. 62, p. 11](#)

Вращающийся дисковый электрод с кольцом

В 50-е годы в практике электрохимических исследований получил широкое распространение вращающийся дисковый электрод, позволяющий изучать процессы как в диффузионной, так и в кинетической областях. Интерес к этому методу обусловлен наличием точной теории конвективной диффузии к вращающемуся диску, разработанной В.Г. Левичем [1].

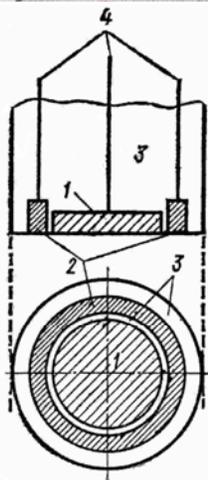
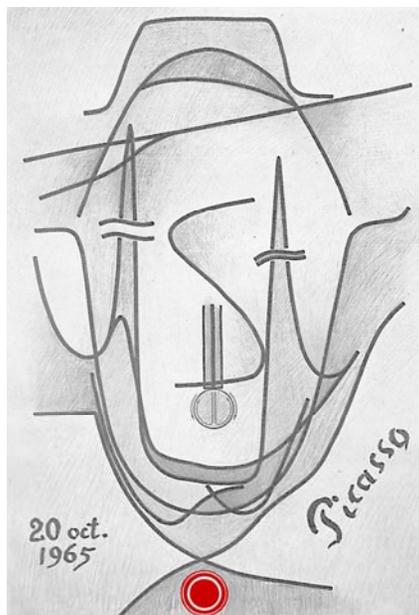
В 1959 г. Л.Н. Некрасовым и А.Н. Фрумкиным был предложен метод вращающегося дискового электрода с кольцом для исследования кинетики многостадийных процессов [2]. Диск и кольцо из проводящего материала электрически независимы (разделены тонкой прокладкой из тефлона), их можно включать в разные электрические цепи. Механически система двух электродов представляет единое целое и вращается вокруг своей оси с контролируемой скоростью.

Параллельно с введением в исследовательскую практику дискового электрода с кольцом В.Г. Левичем и Ю.Б. Ивановым была разработана количественная теория этого метода [3,4], базирующаяся на теории вращающегося дискового электрода.

Предложенный метод позволяет изучать промежуточные продукты в сложных реакциях. Так, при протекании на диске сложной реакции:



концентрация промежуточного продукта В в приэлектродном слое определяется константами скоростей реакций k_1 и k_2 . При вращении электрода вещество В уносится потоком жидкости в объем раствора. Доля уносимого вещества зависит от константы скорости k_2 : если последняя близка к нулю, то практически все вещество В попадает в раствор; при $k_2 \rightarrow \infty$ вещество В практически мгновенно будет превращаться в вещество С. При не очень больших k_2 вблизи поверхности кольца возникает некоторая стационарная концентрация В, поэтому при наложении на кольцо соответствующих потенциалов, при которых В претерпевает электрохимическое превращение, можно зарегистрировать поляризационную кривую окисления или восстановления В, что позволит судить о его природе и концентрации.

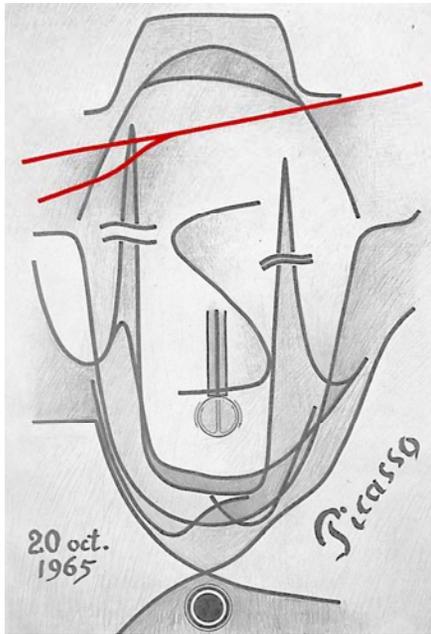


Рабочая часть вращающегося дискового электрода с кольцом в разрезе и с торца:
1 – диск; 2 – кольцо; 3 – тефлоновая оболочка; 4 - токоотводы

Метод дискового электрода с кольцом получил широкое распространение после внедрения в практику электрохимических исследований бипотенциостатов – электронных приборов, позволяющих поддерживать потенциалы кольца и диска независимо.

- [1]. *В.Г. Левич* Физико-химическая гидродинамика, Изд. АН СССР, 1952.
- [2]. *А.Н. Фрумкин, Л.Н. Некрасов* О кольцевом дисковом электроде - Докл. АН СССР, 1959, т. 126, с. 115
- [3]. *Ю.Б. Иванов, В.Г. Левич* Изучение нестойких промежуточных продуктов электродных реакций с помощью вращающегося дискового электрода - Докл. АН СССР, 1959, т. 126, с. 1029
- [4]. *A. Frumkin, L. Nekrasov, B. Levich, Ju. Ivanov* Die Anwendung der rotierenden Scheibenelektrode mit einem Ringe zur Untersuchung von Zwischenprodukten elektrochemischer Reaktionen. - J.Electroanal.Chem., 1959/1960, vol. 1, № 1, p. 84

Поляризационные кривые выделения водорода



На рубеже 19-20 веков многими исследователями был собран ряд качественных наблюдений над зависимостями силы тока от приложенного напряжения при электрохимическом восстановлении водорода. Оказалось, что эти зависимости имеют форму, близкую к экспоненциальной.

Юлиус Тафель при изучении выделения водорода на ртути получил линейные зависимости перенапряжения η от логарифма плотности тока j и предложил первое уравнение электрохимической кинетики [1,2]:

$$\eta = a + b \lg j,$$

где a и b – эмпирические константы.

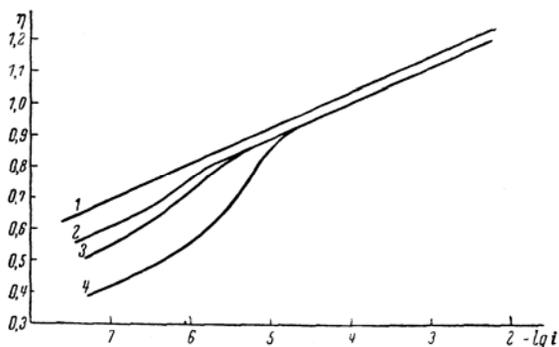
В 30-е годы А.Н. Фрумкин обратил внимание на значение строения двойного электрического слоя в объяснении кинетических закономерностей электродных реакций в развитой им теории перенапряжения водорода [3-6]. Согласно его представлениям, при протекании электрохимической реакции реагирующая частица адсорбируется на поверхности электрода. Концентрация разряжающегося иона $[H_3O^+]$ отлична от объемной концентрации C и определяется потенциалом в той точке, где расположен электрический центр реагирующей частицы в переходном состоянии реакции – ψ_1 -потенциалом:

$$[H_3O] = C \exp \frac{-\psi_1 F}{RT}$$

Скорость реакции (ток) i зависит как от $[H_3O^+]$, так и от ψ_1 -потенциала, так как на энергию активации реакции влияет только часть общего скачка потенциала ϕ , локализованная в зоне реакции и равная $-(\phi - \psi_1)$. Скорость реакции выражается зависимостью:

$$i = KC \exp \frac{\alpha F}{RT} (-\alpha \phi + (\alpha - \eta) \psi_1),$$

где K и α – постоянные, $0 < \alpha < 1$



Табелевские зависимости перенапряжения выделения водорода на ртути в растворах:
1 – 1 N Na₂SO₄ + 0.1 N H₂SO₄; 2 – 1 N KCl + 0.1 N HCl;
3 – 1 N KBr + 0.1 N HCl; 4 – 1 N KI + 0.1 N HCl

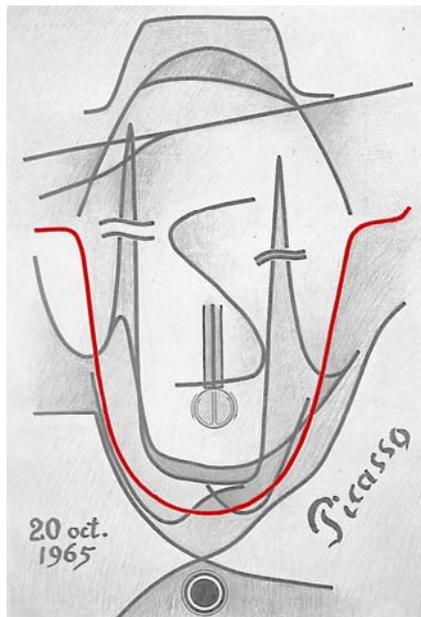
В случае металлов с высоким перенапряжением (ртуть, свинец и др.), когда $|\eta| \gg RT/F$, выражение для тока сводится к уравнению Тафеля, где константы a и b равны соответственно $-RT \ln i_0 / a n F$ и $2,3RT / a n F$. При выделении водорода на ртути из растворов HCl был найден ток обмена $i_0 = 7 \cdot 10^{-13}$ А/см².

На основании представлений Фрумкина можно ожидать влияния специфической адсорбции на перенапряжение водорода. Наиболее сильно этот эффект проявляется при специфической адсорбции анионов, вызывающей сдвиг ψ_1 -потенциала в сторону отрицательных значений, и снижающей водородное перенапряжение. Поскольку при достижении достаточно отрицательных потенциалов адсорбция анионов уменьшается, снижение перенапряжения также прекращается. Таким образом, в присутствии поверхностно-активных анионов при малых плотностях токов наблюдаются отклонения от тафелевской прямой в область низких значений перенапряжения.

Этот вывод был подтвержден экспериментально в работах З.А. Иофа и др. [7, 8].

- [1]. [J. Tafel](#) Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung.- Z. phys. Chem., 1905, Bd. 50, S. 641
- [2]. [J. Tafel, K. Naumann](#) Beziehungen zwischen Kathodenpotential und electrolytischer Reduktionswirkung.- Z. phys. Chem., 1905, Bd. 50, S. 713
- [3]. [A. Frumkin](#) Bemercung zur Theorie der Wasserstoffuberspannung. - Z. phys. Chem., 1932, Bd. 160, S. 116
- [4]. [A. Frumkin](#) Wasserstoffuberspannung und Struktur der Doppelschicht. Z. phys. Chem., 1933, Bd. 164, S. 121
- [5]. [A.N. Frumkin](#) Hydrogen overvoltage and adsorption phenomena. Pt I. Mercury. - In: [Advances in electrochemistry and electrochemical engineering/Ed. P.Delahay. N.Y.; L.: Interscience, 1961, vol. 1, p. 65](#)
- [6]. [A.N. Frumkin](#) Hydrogen overvoltage and adsorption phenomena. Pt II. - In: [Advances in electrochemistry and electrochemical engineering/Ed. P.Delahay. N.Y.; L.: Interscience, 1963, vol. 3, p. 287](#)
- [7]. [Z. Ioфа, B. Kabanov, E. Kuchinsky, F. Chistiakov.](#) - Acta physikochim. URSS, 1939, vol. 10, № 3, p. 317
- [8]. [Тза Чюан-синь, З.А. Иофа](#) - Докл. АН СССР, 1959, т. 126, № 6, с. 1308

Кривая восстановления анионов на отрицательно заряженной поверхности

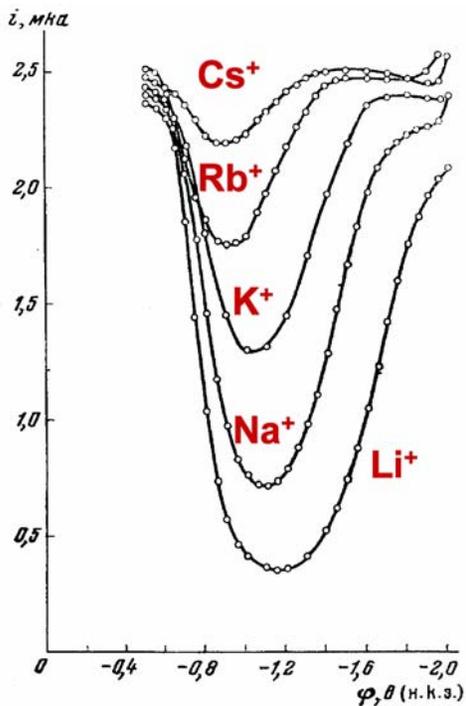


В 1949 г. Т.А. Крюкова [1] впервые наблюдала anomальное снижение предельного тока восстановления персульфата на каплюющем ртутном электроде при отрицательных зарядах поверхности. Она обнаружила, что минимум на полярограмме сглаживается при увеличении концентрации фона и полностью исчезает в 1 н. сульфате натрия.

Как было показано позже А. Н. Фрумкин с сотрудниками [2-6], для многих поливалентных анионов, восстановление которых начинается при потенциалах, соответствующих положительным зарядам поверхности электрода (например, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{PtCl}_6]^{4-}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, $[\text{RhCl}_6]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ на ртутном электроде), в отсутствие фонового электролита предельный ток с ростом катодного потенциала снижается, проходит через минимум и затем снова возрастает.

Такое поведение анионов можно объяснить электростатическим отталкиванием одноименно заряженных частиц и электрода. Лимитирующей стадией реакции является проникновение ионов в двойной электрический слой. В.Г. Левич разработал количественную теорию восстановления анионов в бинарном 1,1-валентном электролите в предположении медленности проникновения аниона в электрическое поле двойного слоя [7,8]. Согласно этой теории, после точки нулевого заряда ток должен экспоненциально убывать с ростом отрицательного заряда электрода. Такое предположение лишь частично описывает экспериментальные данные и не объясняет возрастание тока при высоких отрицательных зарядах поверхности.

Согласно А.Н. Фрумкину и Г.М. Флорианович [2], форма поляризационных кривых восстановления анионов обусловлена сочетанием двух медленных стадий процесса: диффузионной стадии и стадии разряда. На последнюю стадию оказывает сильное влияние ψ_1 -потенциал.



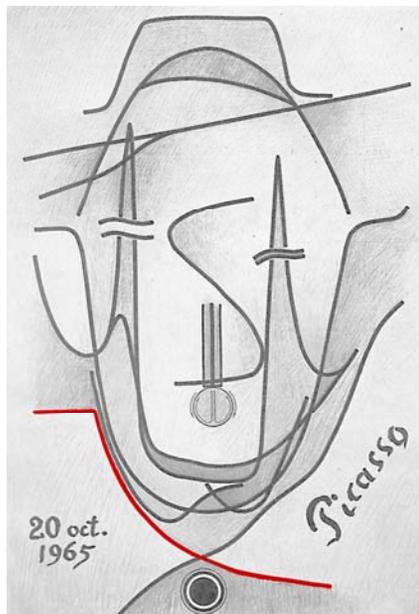
Полярограммы электровосстановления персульфата в растворах $1 \cdot 10^{-3} \text{ M K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 0.01 \text{ M XCl}$, где $X = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$

Влияние катионов электролита фона на ток восстановления анионов связано с изменением ψ_1 -потенциала в результате специфической адсорбции. Чем выше концентрация и заряд катионов, тем больше сдвиг ψ_1 -потенциала в область положительных значений и тем выше скорость реакции. Таким образом, экспериментальные данные по восстановлению анионов в области минимума на поляризационных кривых согласуются с основными кинетическими закономерностями стадии разряда – ионизации.

Реакции восстановления анионов на отрицательно заряженной поверхности сыграли важнейшую роль в развитии теории замедленного разряда.

- [1]. [Т.А. Крюкова Восстановление персульфата на ртутном капельном катоде и влияние электрического поля зарядов поверхности электрода на протекание электрохимической реакции](#), – Докл. АН СССР, 1949, т. 65, с. 517
- [2]. [А.Н. Фрумкин, Г.М. Флорианович](#) – Докл. АН СССР, 1951, т. 80, с. 907
- [3]. [Т.В. Калиш, А.Н. Фрумкин](#) – Журнал физической химии, 1954, т. 28, с. 473
- [4]. [Г.М. Флорианович, А.Н. Фрумкин](#) – Журнал физической химии, 1955, т. 29, с. 1827
- [5]. [Н.В. Николаева, В.Н. Преснякова](#) – Докл. АН СССР, 1952, т. 87, с. 61
- [6]. [Н.В. Николаева, Н.С. Шапиро, А.Н. Фрумкин](#) – Докл. АН СССР, 1951, т. 86, с. 581
- [7]. [В.Г. Левич Теория неравновесного двойного слоя](#). – Докл. АН СССР, 1949, т. 67, с. 309
- [8]. [В.Г. Левич К теории неравновесного двойного слоя](#). – Докл. АН СССР, 1959, т. 124, с. 869

Спад потенциала



Кривые зависимости потенциала разомкнутой цепи от времени послужили удобным методом изучения механизма адсорбции органических веществ на платиновых металлах [1,2]. В качестве модельной системы для исследований был выбран метанол и платиновый электрод.

Как было показано методом кривых заряжения, на платиновом электроде, обработанном метанолом при разомкнутой цепи, обнаруживается адсорбированный водород.

Качественно спады потенциала во времени, наблюдаемые при введении метанола в систему, аналогичны сдвигам потенциала, вызванным адсорбцией анионов Cl^- , Br^- и I^- , которые были изучены А.Д. Обручевой [3] в 1958 г. Однако механизм установления потенциалов в растворах метанола и адсорбционных потенциалов различен.

Спад потенциала электрода при разомкнутой цепи эквивалентен при замкнутой цепи и постоянном потенциале протеканию анодного тока через границу электрод-раствор, который можно непосредственно зафиксировать.

Экспериментальные результаты по влиянию pH на кривые спада потенциала в растворах метанола, а также непосредственные измерения скорости окисления метанола в начальный момент контакта электрода со спиртом свидетельствуют о дегидрировании метанола при адсорбции по схеме $\text{RH} \rightarrow \text{R}_{\text{ads}} + \text{H}_{\text{ads}}$. Дальнейшее уточнение состава образующихся адсорбированных частиц привело к выводу об образовании HCO , хемосорбированного на металле [2].

- [1]. [O.A. Petrii, B.I. Podlovchenko, A.N. Frumkin, Hira Lal The behaviour of platinized-platinum and platinum-ruthenium electrodes in methanol solutions - J.Electroanal.Chem., 1965, vol. 10, p. 253](#)
- [2]. [B.I. Podlovchenko, O.A.Petrii, A.N.Frumkin and Hira Lal The behaviour of a platinized-platinum electrode in solutions of alcohols containing more than one carbon atom, aldehydes and formic acid - J.Electroanal.Chem., 1966, v. 11, p. 12](#)
- [3]. [А.Д. Обручева - Журнал физической химии, 1958, т. 32, с. 2155](#)