

УДК 532.612.3

МЕТОД ЭСТАНСА

А. Я. Гохштейн

Рассмотрен метод исследования поверхностных явлений, основанный на измерении эстанса — производной поверхностного натяжения проводящего твердого тела по электрической переменной. В основе метода лежат два взаимно обратных эффекта — изменение поверхностного натяжения твердого тела при изменении его потенциала относительно текучей среды и изменение потенциала при упругой деформации твердого тела. Изложены техника эксперимента, некоторые вопросы теории метода, примеры его использования.

Библиография — 35 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1956
II. Поверхностное натяжение твердых электродов	1956
III. Упругое заряжение межфазного слоя	1967
IV. Некоторые вопросы теории эстанса	1972
V. Действие на электрод сил объемного происхождения	1974

I. ВВЕДЕНИЕ

Зависимость поверхностного натяжения на границе двух жидкостей от скачка потенциала на этой границе известна как явление электрокапиллярности¹. Благодаря работам А. Н. Фрумкина и его школы²⁻⁴, это явление стало одним из основных источников сведений о строении границы электрод — электролит. Большой объем информации, полученной путем измерения поверхностного натяжения жидких электродов, стимулировал поиски метода, который позволил бы измерить влияние потенциала на поверхностное натяжение также и твердых электродов.

II. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

1. Принцип метода

Зависимость поверхностного натяжения твердых электродов от потенциала ранее измерить не удавалось. Этому препятствовали крайняя малость деформации твердого электрода и значительные побочные эффекты. Увеличение натяжения на 1 дин/см укорачивает серебряную пластиину длиной 1 см и толщиной 0,1 см всего на 0,001 А. Значительные внутренние напряжения в материале электрода возникают из-за диффузии посторонних частиц в глубь электрода. В условиях приведенного примера результаты измерений могут быть искажены изменением температуры электрода всего на 10⁻⁶ град. В предложенном методе эти препятствия устранены.

Изложим кратко существо метода⁵⁻¹¹. Если поверхностное натяжение твердого электрода γ некоторым образом зависит от потенциала электрода относительно раствора φ , то колебания φ с амплитудой $\Delta\varphi$ должны привести к колебаниям поверхностного натяжения с некоторой амплитудой $\Delta\gamma$. Регистрируется зависимость $\Delta\gamma$ от φ . Регистрация про-

изводится следующим образом. Твердый электрод, например L-образный, скреплен определенным образом с пьезоэлементом (рис. 1) и образует с ним механическую систему, обладающую рядом резонансных частот. Эти частоты используются в измерениях. Длина рабочей части L-образного электрода — около 1 см. Нижняя плоскость электрода смочена электролитом. Она несколько поднята над уровнем электролита, что позволяет назвать такой электрод надменисковым. Через электрод пропускается переменный ток определенной частоты и на той же частоте усиливаются колебания напряжения, снимаемые с пьезоэлемента. После выпрямления этот сигнал поступает на вертикально отклоняющие пластины электронно-лучевой трубы. Разворотка луча по горизонтали осуществляется пропорционально среднему потенциалу электрода.

Возможны два режима измерений в зависимости от того, что поддерживается постоянным — амплитуда потенциала электрода q (путем задания амплитуды переменного тока) или амплитуда потенциала электрода φ . В первом режиме $\Delta\gamma$ пропорционально производной $d\gamma/dq$, а во втором — $d\gamma/d\varphi$, которые мы называем соответственно q -эстансом и φ -эстансом или просто эстансом (там, где это не может вызывать недоразумений). Термин «эстанс» (*estance*) построен по типу термина «импеданс» в качестве основы использовано слово «эластичный» в связи с исследованием упругих тел. Координаты $d\gamma/dq$ — φ имеют определенные преимущества перед другими, так как обе эти величины имеют одинаковую размерность. Они использованы на осциллограммах рис. 2—5, причем по оси ординат отложен модуль эстанса $|d\gamma/dq|$, сокращенно $|\gamma_q|$, φ указан относительно нормального водородного электрода.

Естественность введения величины $d\gamma/dq$ вытекает также из ряда наблюдаемых явлений. Одно из них — независимость эстанса $d\gamma/dq$ от частоты, сопровождающая замедленную локализованную адсорбцию заряженных с частиц (рис. 2a, справа). Этот выразительный признак не может быть получен в координатах $d\gamma/d\varphi$ — φ или γ — φ .

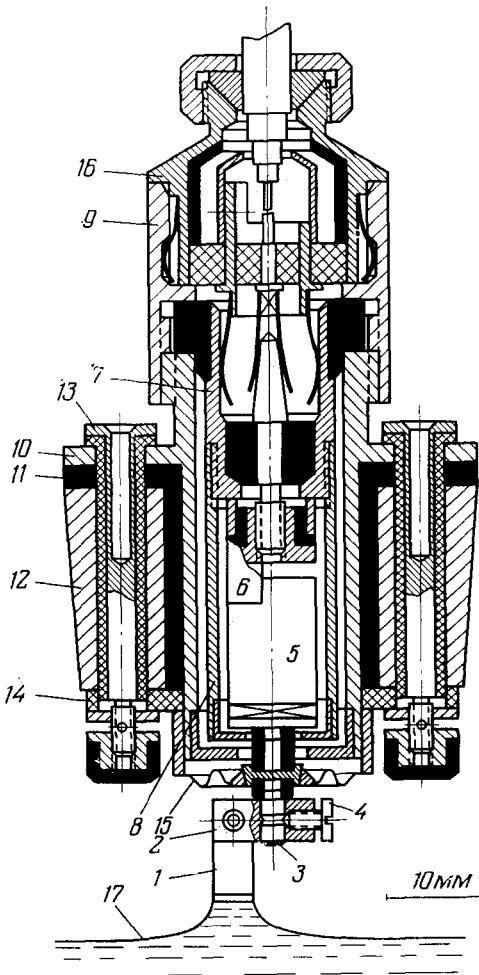


Рис. 1. Блок преобразования поверхностного натяжения: 1 — L-образный надменисковый электрод, 2 — держатель, 3 — ось, 4 — фиксирующий винт, 5 — пьезоэлемент, 6 — втулка, 7 — патрон, 8 — внутренний экран, 9 — накидная гайка, 10 — наружный экран, 11 — изолирующий стакан, 12 — обоймашлиф, 13 — клеммы, 14 — изолирующее кольцо, 15 — защитная мембрана, 16 — коаксиальный штеккер, 17 — электролит

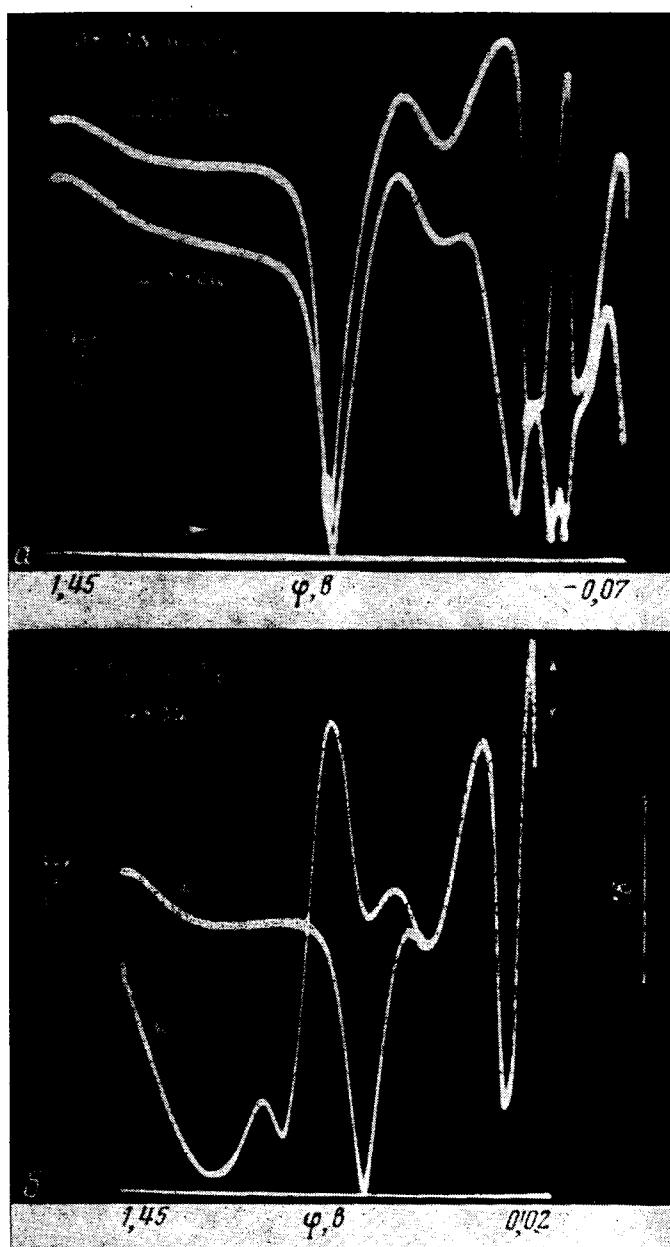


Рис. 2. Осциллограммы эстанс — потенциал платины в серной кислоте; *а* — кривые получены одной разверткой на двух частотах одновременно; *б* — слияние прямого и обратного хода кривой в водородной области потенциалов.

Потери информации, вызванные тем, что в описанном процессе измерения зависимость γ — φ дифференцируется, невелики. Статические измерения, в которых такого дифференцирования нет, все равно не могут дать абсолютного значения величины γ . Она измеряется с точностью до произвольной постоянной, которая и выпадает при дифференцировании.

Важен еще один вопрос. В принципе статические измерения могут дать зависимость γ не только от ϕ , но и от химического потенциала μ адсорбирующего вещества. Производная $\partial\gamma/\partial\mu$ содержит сведения о концентрации этого вещества на поверхности. Однако величину $\partial\gamma/\partial\mu$ тоже можно измерить при разных μ . Интегрируя по ϕ полученную таким путем производную $\partial^2\gamma/\partial\mu\partial\phi$ и исходя при этом из области десорбции (потенциал ϕ_d , при котором адсорбирующегося вещества на поверхности электрода нет), мы приходим к той же величине $\partial\gamma/\partial\mu$:

$$\frac{\partial\gamma}{\partial\mu} = \int_{\phi_d}^{\phi} \frac{\partial}{\partial\mu} \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\phi} \right) d\phi. \quad (1)$$

Исчезающие малые деформации твердого электрода как целого, совершающиеся при изменении поверхностного натяжения, имеют такой же физический смысл, как и значительные деформации, вызванные большими силами. Однако своей целью мы ставим не наблюдение исчезающие малых деформаций, а измерение сил в условиях, когда вызванные этими силами деформации практически отсутствуют.

Измерения производятся путем сравнения поверхностного натяжения с независимым эталонным натяжением, которое приложено к той же поверхности и потому точно моделирует искомую величину. Деформация выпадает из измерения. Благодаря этому метод эстанса не ограничен какой-либо специальной формой электрода и какой-либо определенной модой колебаний электрода на разных частотах. Отказ от деформации как от объекта измерения естествен также потому, что при действии на электрод значительных сил инерции деформация не может служить единственной мерой силы поверхностного натяжения.

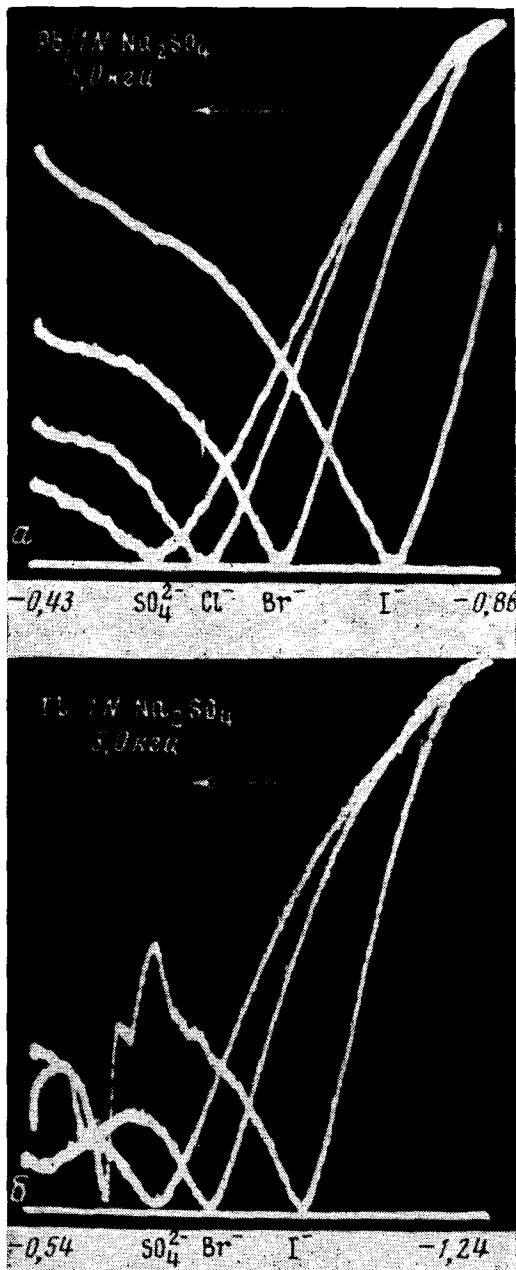


Рис. 3. Влияние поверхностно-активных анионов на положение нуля эстанса; электроды: *а* — свинец, *б* — таллий

Приложение

Приложение

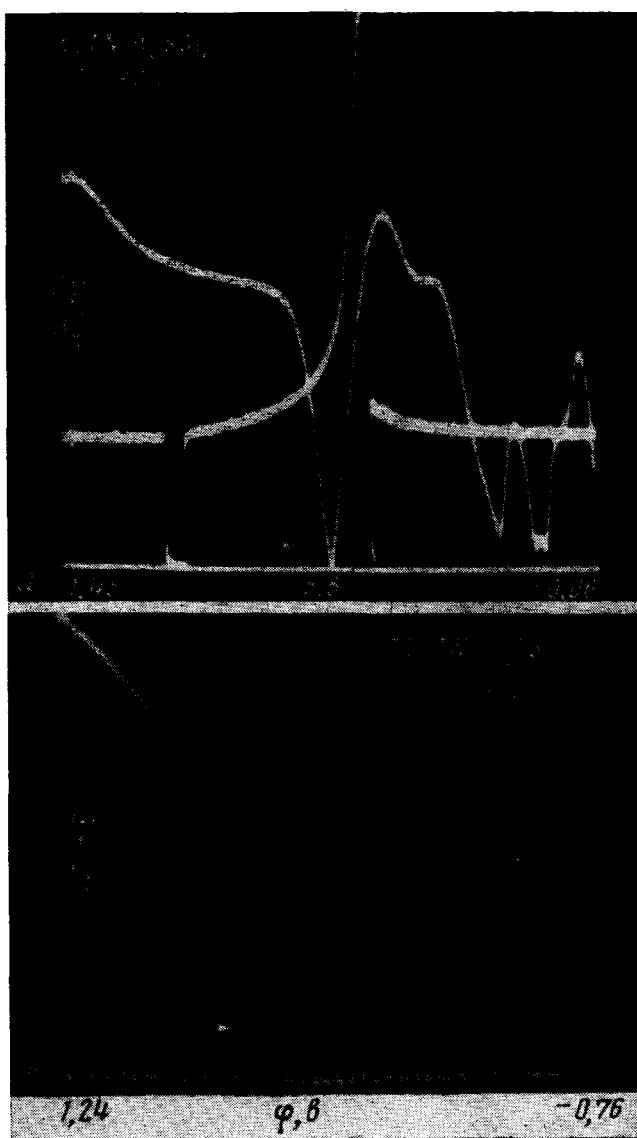


Рис. 4. Осциллограммы эстанс — потенциал; *а* — платина, определение масштаба путем теплового моделирования; *б* — титан, ступенчатое изменение эстанса в водородной области потенциалов

Требование малости деформации существенно при измерении переменного поверхностного натяжения твердых тел в равновесных и тем более в неравновесных условиях. Это связано с влиянием упругой деформации на состояние твердого тела и его поверхности. Процесс измерения может исказить величину натяжения, если дать возможность натяжению совершил значительную работу по изменению поверхности.

Метод эстанса обеспечивает чувствительность не хуже $0,01 \text{ дин}/\text{см}$ по переменному поверхностному натяжению. Ее с избытком хватает, чтобы

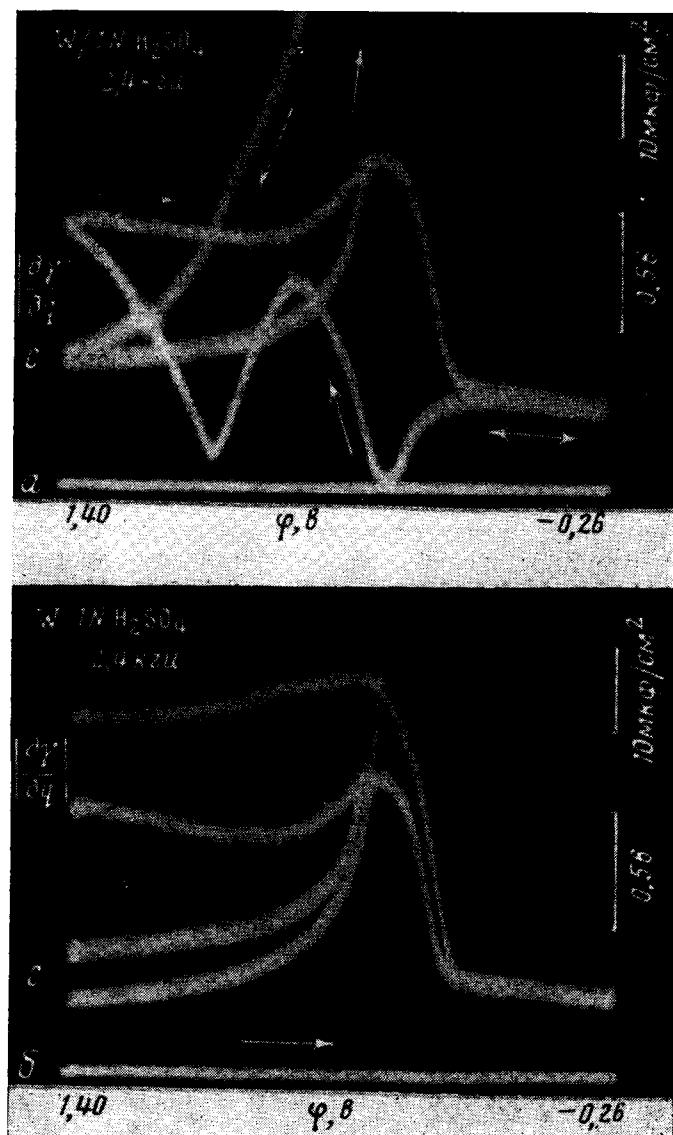


Рис. 5. Одновременно снятые зависимости эстанса $|\frac{d\gamma}{dq}|$ и емкости C от потенциала на вольфраме в серной кислоте; a — прямой и обратный ход, b — разные степени окисления вольфрама

точно зарегистрировать все детали зависимости поверхностного натяжения твердого электрода от потенциала. Вместе с тем существуют резервы дальнейшего повышения чувствительности.

2. Техника эксперимента

Результаты измерений эстанса не зависят от формы электрода. В первых опытах был использован электрод в виде предварительно натянутой ленты фольги, вертикально погруженной в жидкий электролит.

лит^{5, 6}. Нижний конец ленты прикреплен к дну сосуда, верхний — к за-деланному в корпус прибора пьезоэлементу. При увеличении поверх-ностного натяжения ленты меняется сила, приложенная к пьезоэле-менту. Чем жестче пьезоэлемент, тем меньше укорочение ленты и тем полнее приращение натяжения передается пьезоэлементу. Таким обра-зом, при измерении силы здесь необходимо уменьшить деформацию. Этим измерение силы принципиально отличается от измерения дефор-мации. Оно осуществимо вообще без изменения размеров образца; для этого достаточно уравновесить измеряемую силу другой силой. Термо-динамически это наиболее правильный путь измерения. В данных усло-виях уравновешивающей силой служит реакция пьезоэлемента (если его жесткость намного больше жесткости фольги). Такое устройство при-годно для измерений и в режиме колебаний и в квазистатических усло-виях, когда непосредственно снимается кривая зависимости γ от Φ при линейном изменении потенциала электрода⁵.

В дальнейшем была обнаружена возможность применения в качестве электродов коротких (1 см), относительно толстых (около 1 мм) пла-стин. Один конец такого электрода прикреплен к пьезоэлементу, дру-гой — свободен и погружен в электролит⁸. Пьезоэлемент регистрирует силу инерции пластины, колеблющейся при воздействии переменного поверхности натяжения. В этих условиях уравновешивающей силой является реакция толстой (и потому жесткой) пластины на стремление ее поверхности слоя сократиться в размерах. С утолщением пластины уменьшается ее деформация. Однако, как и в предыдущем случае, резерв чувствительности велик. К тому же с толщиной увеличивается масса пластины, что частично компенсирует убыль силы инерции, вызванную уменьшением деформации.

Применение в первых опытах полностью погруженного электрода, одинаково работающего двумя сторонами (лента фольги), было связано с необходимостью предотвратить возможные искажения, обусловленные нормальным давлением на электрод при прохождении переменного тока⁵⁻⁷. Величина этого давления ранее не была известна. В процессе работы выяснилось, что в условиях измерения эстанса указанное давле-ние пренебрежимо мало (к его оценке мы вернемся в конце статьи). Это дало возможность пользоваться также электродами, работающими одной стороной. Примером служит надмениковый электрод. Пред-ложены также другие типы электродов для описываемых исследований⁹, например биполярный электрод в виде параллельных пластин с электро-литом в зазоре между ними и электрод с вертикальным мениском и несмачиваемой рамкой.

3. Влияние побочных эффектов

Интересной особенностью излагаемого метода является практически полное отсутствие влияния побочных эффектов, благодаря чему реги-стрируемые осциллограммы тождественны кривым эстанс — потенциал и не нуждаются в предварительной обработке. Внутренние напряжения в объеме электрода изолированы благодаря тому, что диффузия в твер-дом теле не успевает следовать за колебаниями скачка потенциала на его поверхности. Джоулев нагрев электролита квадратичен по току, меняется с удвоенной частотой переменного тока и потому не регистри-руется на частоте измерения эстанса.

Смещение мениска электролита относительно твердого электрода, вызванное влиянием потенциала на угол смачивания¹², на частотах выше 10 гц процесс медленный. Изоляция электрода на уровне мениска

(остекловка боковых граней надменисского электрода, изоляция прямых пластин и лент фольги в тех местах, где они выходят из раствора) не оказывает влияния на результаты измерения эстанса в указанном диапазоне частот. Следовательно, такая изоляция в рассматриваемых опытах не нужна.

4. Эталонное натяжение

В случае поляризуемых электродов, которые являются основным предметом исследований при изучении строения межфазного слоя, переменный ток расходуется на заряжение обкладок этого слоя, что и приводит к изменению поверхностного натяжения. При этом выделение тепла на поверхности электрода пренебрежимо мало.

Наоборот, в концентрированной окислительно-восстановительной системе в области умеренных частот переменный ток практически целиком расходуется на электрохимическую реакцию, которая сопровождается выделением значительного тепла Пельтье (порядка 0,1 кал/кул). В то же время межфазный слой и поверхностное натяжение в этом случае практически не меняются. В зависимости от направления тока, тепло реакции выделяется либо поглощается на границе электрод — раствор. Вблизи этой границы в электроде развиваются переменные тепловые механические напряжения, которые приводят пластину электрода в точно такие же колебания, как и переменное поверхностное натяжение на той же частоте. Поэтому достаточно снять показание прибора в опыте с окислительно-восстановительной системой, чтобы сказать, какова его чувствительность по поверхностному натяжению⁹.

На рис. 4а кривая эстанс — потенциал платины в серной кислоте совмещена с кривой тепловых колебаний того же платинового электрода после замены серной кислоты на раствор окислительно-восстановительной системы $0,2 M K_3Fe(CN)_6 + 0,2 M K_4Fe(CN)_6$ с коэффициентом Пельтье $\Pi = 0,43 \text{ в}$ при $20^\circ C$. Точные формулы для тепловой калибровки, учитывающие тепловые волны в объеме электрода, приведены в работе¹¹. Интересно, что в случае платины коэффициент в этих формулах получается близким к 1, так что уровень горизонтального отрезка калибровочной кривой в левой части рис. 4а приближенно соответствует величине $\Pi = 0,43 \text{ в}$ (заметим, что эстанс $\partial\gamma/\partial q$, отложенный по оси ординат, тоже измеряется в вольтах).

Для проведения такой калибровки на электродах из других металлов после основного опыта эти электроды покрываются в гальванической ванне тонким слоем золота ($0,5 \text{ мк}$), что предохраняет их от разрушения в указанной окислительно-восстановительной среде.

Аналогично может быть использовано тепло, выделяющееся при обратимом электрорастворении самого электрода в специально подобранный среде. В другом способе теплового моделирования поверхностного натяжения используется тепло Пельтье, выделяющееся на границе двух металлов. Конец узкой ленты платиновой фольги слегка приваривается к тыльной стороне надменисского электрода. Для калибровки через этот контакт пропускается переменный ток. Эффект моделирования тот же, что и при выделении тепла на рабочей поверхности электрода. Такой способ позволяет проводить калибровку во время основного опыта. Известное упрощение вносит замена приваренной фольги каплей жидкого металла (галлий, ртуть). Капля помещается на тыльную сторону электрода и соединяется с генератором тока жестким проводником. Если контакт двух металлов занимает незначительную часть тыльной

стороны электрода, то характер распределения тока в этом контакте роли не играет.

Другой способ теплового моделирования поверхностного натяжения состоит в пропускании через электрод амплитудно-модулированного тока высокой частоты. Поверхность электрода периодически нагревается джоулевым теплом, которое выделяется в электролите. Эта операция производится во время основного опыта, без смены раствора. Необходимо, однако, принять меры, чтобы исключить влияние теплового расширения электролита; в разбавленных водных растворах этого можно достичь, например, проводя измерения вблизи 4°C (при использовании поверхностного источника тепла, каким является тепло реакции, объем электролита не нагревается, и такая предосторожность, разумеется, не нужна).

В случае прямоугольных импульсов синусоидального тока высокой частоты с частотой следования $\omega/2\pi$ и скважностью π/α амплитуда эталонного теплового натяжения на частоте $\omega/2\pi$ составляет

$$\Delta\gamma_r = \frac{\sin \alpha}{\pi} \Delta j^2 r D_{\tau}^{1/2} \omega^{-3/2} \cdot \frac{1}{1-\nu} \cdot \frac{\kappa Y}{\zeta \rho} |M| \quad (2)$$

где Δj — амплитуда плотности тока; параметры электролита: r — удельное сопротивление, D_{τ} — коэффициент температуропроводности; параметры электрода: ν — коэффициент Пуассона, Y — модуль упругости; κ — коэффициент линейного теплового расширения, ζ — удельная теплоемкость, ρ — плотность; величина M учитывает утечку тепла от поверхности электрода; обычно в верхней области звуковых частот $|M|$ близко к 1; формула для расчета M дана в работе¹¹.

5. Тепловое натяжение при адсорбции на электроде

Помимо основной своей цели метод эстанса может быть применен также для оценки тепла, выделяющегося на электроде при адсорбции, что, по-видимому, ранее трудно было сделать другими методами. В тех редких случаях, когда тепловое и поверхностное натяжения действуют одновременно, они без труда могут быть разделены благодаря разности фаз, обусловленной утечкой тепла в глубь электрода¹¹. Измерения показывают, что обычно тепло, выделяющееся при адсорбции, пренебрежимо мало на фоне значений эстанса. Так, согласно оценке, произведенной методом эстанса, выделение тепла при адсорбции $\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{H}_{\text{адс.}}$ на платине не превосходит 1 ккал/фарадей, или 0,05 в.

6. Примеры интерпретации осциллограмм

На рис. 6 показаны кривые эстанс — потенциал платины в серной кислоте, полученные одновременно на частотах 2,6 и 22,5 кгц (они соответствуют осциллограммам рис. 1а, приведенным к одному масштабу по вертикали). Исследовалась область значений потенциалов, в которой на платине адсорбируется водород. Поэтому все детали этих кривых связаны с особенностями адсорбции водорода.

Характер влияния частоты на величину эстанса оказывается неожиданным; участки сильной зависимости эстанса от частоты чередуются вдоль оси потенциалов с участками, где эстанс практически от частоты не зависит, причем два таких участка расположены внутри области адсорбции водорода. По мере сдвига потенциала в катодном направлении чередование участков происходит следующим образом: 1) от

+0,50 до +0,30 в — участок независимости от частоты, обусловленный отсутствием водорода на поверхности платины (адсорбция водорода начинается вблизи +0,30 в); 2) от +0,30 до +0,18 в — участок сильной зависимости от частоты; 3) от +0,18 до +0,14 в — участок независимости от частоты; 4) от +0,14 до +0,04 в — участок сильной зависимости от частоты (впадина на кривой 2,6 кгц и пик на кривой 22,5 кгц); 5) ниже +0,04 в — участок независимости от частоты¹³.

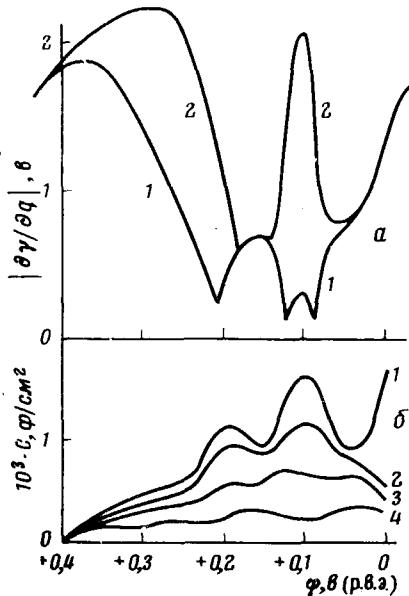


Рис. 6

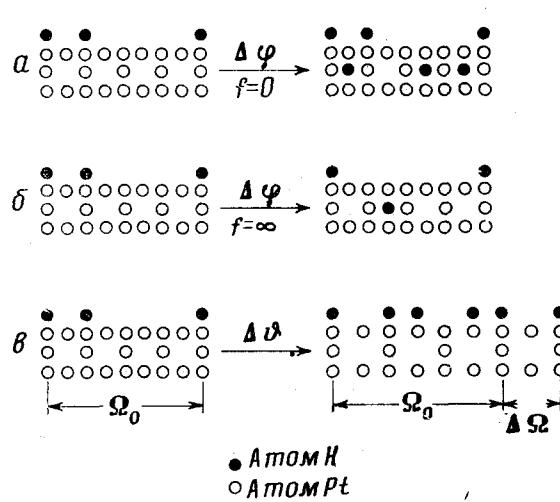


Рис. 7

Рис. 6. Влияние частоты на зависимости эстанса (а) и емкости (б) от потенциала для платины в серной кислоте; частоты: а, 1 — 2,6; 2 — 22,5 кгц; б, 1 — 0,03; 2 — 1,7; 3 — 4; 4 — 10 кгц

Рис. 7. Схемы эффектов, обнаруженных методом эстанса при адсорбции водорода на платине; а — эффект перерыва адсорбции; б — эффект внутреннего перехода; в — эффект увеличения поверхностной плотности адсорбированного водорода при упругом растяжении платины; Ω_0 — исходная площадь электрода; f — частота

Для сравнения на рис. 6б показаны известные кривые емкости для той же системы при различных частотах¹⁴. В противоположность эстансу емкость монотонно убывает с частотой при всех потенциалах области адсорбции водорода. В данных условиях емкость почти целиком обусловлена разрядом ионов водорода из электролита перед их адсорбцией на платине в виде атомов. Стадия разряда является замедленной³ независимо от конечного состояния адсорбированного атома. При высоких частотах разряд отстает от изменения периодической компоненты потенциала, что и приводит к убыванию емкости с частотой.

В противоположность этому характер зависимости эстанса от частоты непосредственно связан с *конечным* состоянием адсорбированных атомов водорода. Он не имеет отношения к стадии разряда и к ее скорости, так как в методе эстанса амплитуда тока задана заранее и, следовательно, задано количество атомов водорода, уже поступивших на поверхность *после* разряда. Таким образом, участки зависимости и независимости эстанса от частоты выделяют на оси потенциалов области адсорбции с различными конечными состояниями атомов водорода.

Этот вполне определенный результат следует сразу из осцилограмм эстанс — потенциал, не требуя даже их количественной обработки. Другой вопрос — о том, каковы механизмы адсорбции на каждом из выделенных участков — требует специального исследования, которое проведено в работе¹³. Здесь мы перечислим некоторые из полученных там результатов. Ранее было известно, что на платине водород может находиться в двух состояниях (обозначим их условно H_e и H_m), но границы областей адсорбции в эти состояния не были известны. Предполагалось, что вначале адсорбируется H_e , а потом H_m . Из данных эстанса следует, что на участках независимости эстанса от частоты адсорбируется H_e (3-й и 5-й участки), а в промежуточной области с сильной зависимостью эстанса от частоты адсорбируется H_m (4-й участок). На этом участке впадина на кривой эстанса при 2,6 кгц обусловлена перерывом в адсорбции H_e , а пик эстанса при 22,5 кгц обусловлен эффектом внутреннего перехода $H_e \rightleftharpoons H_m$ при изменении потенциала. То, что эффект внутреннего перехода сильно влияет на эстанс, но не проявляет себя при измерении емкости, обусловлено различием между силой (метод эстанса) и энергией (метод емкости). Значительное изменение силы может быть вызвано сколь угодно малой энергией. В данном случае заметное изменение натяжения обеспечивается малым расходом энергии на изменение состояния межфазного слоя. В этом причина повышенной чувствительности метода эстанса к ряду процессов, не улавливаемых «энергетическими» методами.

Некоторые из эффектов, обнаруженных методом эстанса при адсорбции водорода на платине, иллюстрированы на рис. 7, где схематически изображен приповерхностный слой платины.

Эффект перерыва адсорбции. По мере изменения значения потенциала в катодном направлении адсорбция внешнего водорода (H_e) прерывается адсорбцией внутреннего водорода (H_m), но возобновляется после того, как вакансии внутреннего водорода в значительной степени заполнены.

Эффект внутреннего перехода. Дискретное изменение состояния адсорбированного водорода при изменении потенциала. В чистом виде эффект наблюдается при высоких частотах, когда поступление водорода из электролита прекращено и суммарное количество адсорбированного водорода с потенциалом не меняется. Переход возможен при тех потенциалах, при которых вакансии и внешнего и внутреннего водородов далеки от предельного заполнения.

Эффект увеличения плотности адсорбированного водорода при упругом растяжении платины. Количество поверхностных атомов платины и количество адсорбированных атомов водорода на единицу площади меняются в противоположных направлениях. При увеличении расстояния между поверхностными атомами платины среднее расстояние между атомами водорода уменьшается. Это указывает на то, что при удалении атомов платины друг от друга их сродство к внешнему атому водорода возрастает.

Первые два эффекта вызваны только изменением потенциала электрода, третий вызван только упругой деформацией при постоянном потенциале. Таким образом, из одной и той же осцилограммы эстанс — потенциал могут быть с равным успехом получены сведения и о том, что происходит на электроде при упругой деформации, и о том, что происходит при изменении потенциала в условиях, когда деформации нет.

Двойственность осцилограмм эстанс — потенциал рассмотрена далее.

III. УПРУГОЕ ЗАРЯЖЕНИЕ МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ

1. Изменение потенциала поляризируемого электрода при упругой деформации

Электрод в виде натянутой ленты фольги, погруженной в электролит, периодически упруго растягивается и укорачивается с амплитудой относительного удлинения порядка 10^{-6} и с определенной частотой, на которую настраивается измерительная аппаратура. В режиме постоянного заряда потенциал такого электрода колеблется с амплитудой порядка 1 мкв. При заданной амплитуде относительной деформации колебания потенциала не зависят от размера электрода. Результаты записываются осциллографически в координатах $|\partial\phi/\partial\vartheta| - \varphi$, где $\vartheta = \Delta\Omega/\Omega$ — относительное изменение площади электрода Ω при упругой деформации.

2. Взаимно обратные эффекты

Осциллограмма $|\partial\phi/\partial\vartheta| - \varphi$, полученная в обратимой системе (например, платина в 1 N растворе серной кислоты в водородной области потенциалов), точно повторяет осциллограмму $|\partial\gamma/\partial\vartheta| - \varphi$ (рис. 8).

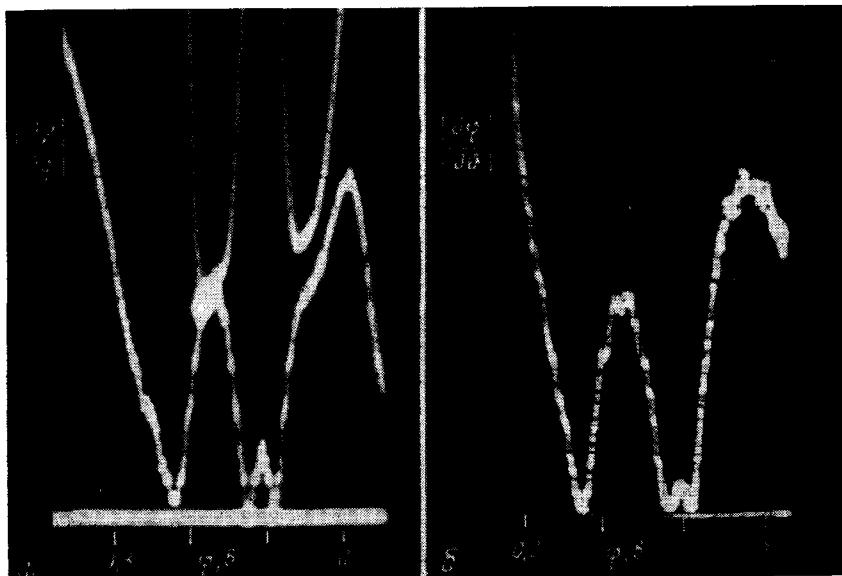


Рис. 8. Сравнение осциллограмм эстанса (а) и упругого заряжения межфазного слоя (б); потенциал указан относительно р. в. э.

Смысл этого совпадения, которое в самом первом опыте упругого заряжения явилось неожиданностью, сводится к тому, что поверхностное натяжение так же меняется с зарядом, как потенциал с площадью^{15, 16}:

$$\frac{\partial\gamma}{\partial q} = \frac{\partial\phi}{\partial\vartheta}, \quad (3)$$

(производная $\partial\phi/\partial\vartheta$ берется при постоянном полном заряде электрода). Отсюда также следует уравнение

$$\frac{\partial\gamma}{\partial\phi} = -q - \frac{\partial q}{\partial\vartheta}. \quad (4)$$

После того как уравнение (3) было подсказано опытом, стало ясно, что оно должно вытекать из термодинамики. Однако до того как эффект упругого заряжения был обнаружен, не было повода к тому, чтобы сравнивать обе эти производные друг с другом. Кроме того, в термодинамике поверхностных явлений записать уравнение проще, чем выяснить смысл входящих туда величин. Примером служит простое уравнение Юнга для краевого угла смачивания твердого тела жидкостью. Оно было предложено в 1805 г.¹⁷. Однако до сих пор продолжается дискуссия о физическом содержании входящих в него переменных: силы ли это, действующие вдоль трех границ раздела, или работы образования этих границ^{18, 19}.

Если бы опыта по упругому заряжению не было, то в уравнении (3) оставался бы неясен смысл величины ϑ — какая это деформация, упругая или пластическая. С другой стороны, если бы удалось представить себе эффект, обратный влиянию потенциала на краевой угол, то стал бы яснее смысл величин в уравнении Юнга.

3. Уравнение смачивания твердых электродов

Систематическое исследование влияния потенциала на смачивание жидких электродов проведено в работах А. Н. Фрумкина и его сотрудников^{20–22}. На границе электрода с пузырьком газа была обнаружена проводящая пленка электролита²¹. В последнее время стали появляться работы, специально посвященные смачиванию твердых электродов. Следует отметить серию тонких исследований Моркоса, в которых измеряется зависимость угла смачивания плоского твердого электрода от потенциала^{23–26}, а также работу Бонмэ и сотр.²⁷.

Ниже мы изложим подход к этой проблеме, основанный на связи между прямым и обратным эффектами. Рассмотрим твердый электрод произвольной формы, частично погруженный в жидкий раствор электролита (например, полупогруженная прямоугольная пластина). Пусть z — координата электрода по вертикали (глубина погружения, отсчитываемая от горизонтального уровня жидкого раствора); \mathcal{P} — вес частично погруженного электрода при фиксированном z (сила, испытываемая предметом, на котором подвешен электрод); Q — полный заряд электрода; φ — потенциал электрода относительно электрода сравнения, погруженного в тот же электролит. Если остальные параметры системы поддерживаются постоянными, полный дифференциал ее свободной энергии составляет

$$dF = -\mathcal{P}dz + \varphi dQ \quad (5)$$

Отсюда получаем основные уравнения:

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial Q} = -\frac{\partial \varphi}{\partial z}, \quad (6)$$

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \varphi} = \frac{\partial Q}{\partial z} \quad (7)$$

— изменение веса частично погруженного электрода при изменении потенциала соответствует изменению заряда электрода при погружении.

Пусть электрод имеет цилиндрическую поверхность с вертикальной образующей и с направляющей произвольной формы (например, вертикальная пластина). Контур сечения электрода горизонтальной плоскостью на уровне раствора вдали от мениска назовем ватерлинией электрода. Граница смачивания не совпадает с этой линией и не является в

общем случае плоской кривой. Например, у краев пластины мениск ниже, чем в центральной ее части. Введем обозначения: s — длина ватерлинии и, что то же, периметр поперечного сечения электрода; q_i и q_n — плотности заряда соответственно погруженной и непогруженной частей электрода. Если электрод не гладкий, то q_i и q_n следует заменить в последующих формулах на αq_i и αq_n , где α — фактор шероховатости. Полный заряд электрода равен $Q = s[q_i + (H - z)q_n]$, где H — высота электрода. Плотности q_i и q_n от z не зависят. Поэтому $(\partial Q / \partial z) / s = q_i - q_n$. Подставляя это в уравнение (7), приходим к уравнению смачивания твердых электролов:

$$\frac{1}{s} \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \varphi} = q_i - q_n. \quad (8)$$

Это уравнение является основным. Оно позволяет определить $(q_i - q_n)$ непосредственно из зависимости веса электрода от потенциала. При этом не накладывается никаких ограничений на форму сечения электрода и форму мениска. Допустима неровность линии смачивания, например спад мениска у краев пластины.

Аналогично может быть получена формула

$$\frac{1}{s} \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \mu} = \Gamma_i - \Gamma_n, \quad (9)$$

где μ — химический потенциал адсорбирующегося вещества, Γ_i и Γ_n — относительные поверхностные избытки этого вещества соответственно на погруженной и непогруженной частях электрода (относительность связана с одновременной адсорбцией растворителя).

В условиях когда q_n не зависит от φ , дифференцирование уравнения (8) дает:

$$\frac{1}{s} \frac{\partial^2 \mathcal{P}}{\partial \varphi^2} = C, \quad (10)$$

где $C = \partial q_i / \partial \varphi$ — дифференциальная емкость электрода. Минимум веса \mathcal{P} достигается при $q_i = q_n$.

Сила, равная весу мениска, приложена к электроду по линии смачивания. Спроектируем малый отрезок этой линии на ватерлинию. Отношение соответствующей доли веса мениска к длине проекции будем называть весовым натяжением \mathcal{C} . Весовое натяжение одинаково во всех точках ватерлинии при любой ее форме. Таким образом, вес мениска равен $s\mathcal{C}$. Поэтому уравнение (8) может быть переписано в форме

$$\frac{\partial \mathcal{C}}{\partial \varphi} = q_i - q_n. \quad (11)$$

Из уравнения (8) вытекают формулы, относящиеся к частным видам электролов. Пусть, например, электрод представляет собой тонкий слой металла, нанесенный на внутреннюю поверхность капилляра с радиусом a , и в капилляре находится столб электролита высотой h и плотности ρ . Тогда $s = 2\pi a$, и с точностью до постоянных $\mathcal{P} = \pi a^2 h \rho$ (вес столба жидкости в капилляре). Уравнение (10) сразу же дает результат

$$\frac{\rho a}{2} \frac{\partial^2 h}{\partial \varphi^2} = C, \quad (12)$$

который совпадает с формулой, ранее полученной Бонмэ путем дифференцирования уравнения Юнга и рассмотрения геометрии мениска в капилляре²⁷. Измерение высоты подъема жидкости оптическим методом

(просвечивание рентгеновскими лучами²⁷) сопряжено с погрешностью, сравнимой с радиусом капилляра.

Однако, как следует из общего уравнения (8), нет необходимости рассматривать геометрию мениска, производить расчеты отдельно для каждой формы электрода и измерять только присущий данному электроду параметр. Достаточно измерить влияние потенциала на общий для всех электролов параметр — вес. Это значительно упрощает эксперимент, повышает его точность и чувствительность.

С краевым углом θ и поверхностным натяжением жидкости весовое натяжение \mathcal{C} связано соотношением:

$$\mathcal{C} = \sigma_0 \cos \theta. \quad (13)$$

Отсюда и из (11) находим

$$q_i - q_n = -\sigma_0 \sin \theta \frac{\partial \theta}{\partial \varphi}. \quad (14)$$

Уравнения (8) и (11) применимы и к изотропным, и к анизотропным поверхностям. Плотности заряда в правой части (11) не зависят от ориентации анизотропной поверхности при погружении. Следовательно, \mathcal{C} — скаляр. Оно характеризует работу смачивания и не имеет отношения к поверхностному натяжению твердого тела, являющемуся тензором. Скаляры и не могут быть отождествлены с силами также величины, входящие в уравнение Юнга. Наоборот, благодаря члену $\partial q / \partial \varphi$, зависящему от направления деформации, уравнение (4) определяет тензор — поверхностное натяжение γ .

4. Поверхностное натяжение и работа образования поверхности твердого электрода

Различие между поверхностным натяжением твердого тела γ и обратной работой образования единицы его поверхности σ , отмеченное сто лет назад Гиббсом²⁸, не получило до сих пор экспериментального подтверждения из-за отсутствия данных о поверхностном натяжении твердых тел. Результаты настоящей работы позволяют провести такое сопоставление на уровне производных этих величин по потенциалу.

На рис. 9 показаны зависимости $\partial \gamma / \partial \varphi$ и $\partial \sigma / \partial \varphi$ от потенциала φ для платины в 1 N H_2SO_4 ; $\partial \gamma / \partial \varphi$ измерено методом эстанса; $\partial \sigma / \partial \varphi$, согласно уравнению Липпмана, равно плотности полного заряда платинового электрода q , зависимость которой от потенциала была впервые измерена в работах А. Н. Фрумкина и его сотрудников³. Различие между обеими величинами значительно: $\partial \sigma / \partial \varphi$, как заряд, меняется с потенциалом монотонно, тогда как $\partial \gamma / \partial \varphi$ трижды проходит через нуль в водородной области потенциалов. Соответственно интегральная зависимость поверхностного натяжения платинового электрода от потенциала имеет три экстремума — два максимума, при $+0,1$ и $+0,2$ в (относительно равновесного водородного электрода), и минимум между ними.

Вычитая q из φ -эстанса, согласно уравнению (4), получаем $\partial q / \partial \varphi$ — изменение плотности заряда в результате упругой деформации при постоянном потенциале. Зависимость $\partial q / \partial \varphi$ от φ показана пунктиром; отсюда видно, что в рассматриваемой системе член $\partial q / \partial \varphi$ в уравнении (4) преобладает над членом q и в основном определяет зависимость γ от φ .

Таким образом, экспериментальные данные метода эстанса доказывают различие между поверхностным натяжением твердого тела и

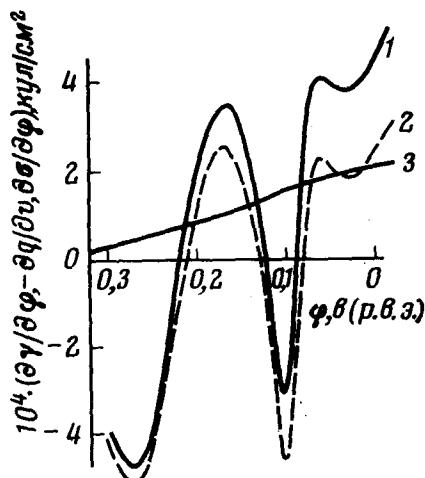


Рис. 9. Различие между поверхностным натяжением γ и рабочей образованием единицы поверхности σ твердого электрода на уровне производных этих величин по потенциальному φ для Pt в 1 N H_2SO_4 ; 1, 2 и 3 — величины $\delta\gamma/\delta\varphi$, $-\delta q/\delta\varphi$ и $\delta\sigma/\delta\varphi$ соответственно

обратимой работой образования единицы его поверхности, а также показывают, что это различие существует в области электрокапиллярных явлений. Последнее упускалось из вида до настоящей работы.

5. Натяжение шероховатой поверхности

Пусть шероховатая поверхность раздела совпадает с одной из сторон пластины и пусть α — фактор шероховатости: отношение площади шероховатой поверхности Ω к площади усредняющей ее плоскости Ω_0 ; $\alpha = \Omega/\Omega_0$. Поверхностное натяжение γ , направленное вдоль неровностей, определенным образом деформирует пластину в целом. Необходимо найти равнодействующую γ_0 , которая, будучи направлена вдоль плоскости, создавала бы такую же деформацию. Для каждого конкретного электрода показания методов поверхностного натяжения и упругого заряжения должны совпадать независимо от того, ровная или шероховатая поверхность у электрода. Отсюда, а также из принципа взаимности перемещений найдено, что приращения натяжений γ_0 и γ относятся как приращения площадей Ω и Ω_0 при упругой деформации. Отношение

$$\beta = \Delta\Omega/\Delta\Omega_0 = \Delta\gamma_0/\Delta\gamma \quad (15)$$

мы называем дифференциальным фактором шероховатости. В ряде случаев применима модель шероховатой поверхности с неровностями в виде параллельных ребер симметричного треугольного сечения. Для изотропной поверхности, составленной из участков со случайным направлением ребер¹³,

$$\beta = \frac{1}{2} [(1 - v)\alpha + (1 + v)\alpha^{-1}]. \quad (16)$$

Например, у свинца ($v = 0,44$) на такой поверхности отклонение β от 1 не превосходит 11% в области $1 \leq \alpha \leq 3$.

Знание β позволяет определить истинное значение эстанса из его плоской равнодействующей (индекс 0), измеренной на опыте. Для φ - и q -эстанса

$$\frac{\partial\gamma_0}{\partial\varphi} = \beta \frac{\partial\gamma}{\partial\varphi}; \frac{\partial\gamma_0}{\partial q_0} = \frac{\beta}{\alpha} \frac{\partial\gamma}{\partial q}. \quad (17)$$

6. Случаи расхождений между прямым и обратным эффектами

Из необратимых процессов, нарушающих соответствие между результатами измерений поверхностного натяжения и упругого заряжения, наиболее часто встречается на практике диффузионный фарадеевский ток, вызванный присутствием следов электрохимически активных веществ в растворе. Перемешивание, как известно, увеличивает этот ток. Продольно деформируемая лента перемешивает раствор значительно слабее, чем поперечно вибрирующий надмениковый электрод. Этим и был продиктован выбор ленты для регистрации упругого заряжения.

Интересно, что указанный диффузионный ток совсем не влияет на результаты измерения переменного поверхностного натяжения (он на несколько порядков меньше заданной амплитуды тока заряжения). Это служит причиной расхождения и одновременно указывает на определенные преимущества метода поверхностного натяжения. Отсюда также видно, что совпадение данных поверхностного натяжения и упругого заряжения не предопределено заранее и что даже из расхождения этих данных можно сделать полезные выводы об исследуемом объекте.

Отмечая сходство между данными обоих методов, мы исходили из первых гармоник регистрируемых ими величин — натяжения и потенциала. На уровне высших гармоник оба метода дают разную информацию даже в обратимых системах.

IV. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ЭСТАНСА

1. Приращение поверхностного натяжения

Рассмотрим твердый электрод в растворе, включающем наряду с растворителем еще m электронейтральных в целом компонентов. Потенциал электрода φ задается относительно электрода сравнения, обратимого по одному из ионов, входящих в состав электролита. В общем случае изменение поверхностного натяжения твердого электрода γ описывается уравнением¹⁵:

$$d\gamma = - \left[q + \left(\frac{\partial q}{\partial \vartheta} \right)_{\varphi, \mu_k} \right] d\varphi - \sum_{s=1}^m \left[\Gamma_s + \left(\frac{\partial \Gamma_s}{\partial \vartheta} \right)_{\varphi, \mu_k} \right] d\mu_s, \quad (18)$$

где q — плотность заряда электрода; Γ_s и μ_s — поверхностные избытки относительно растворителя и химические потенциалы компонентов раствора; ϑ — относительное изменение площади электрода при его упругой деформации; $k, s = 1, \dots, m$.

2. Признак локализованной адсорбции

Наклон кривой эстанс — потенциал характеризуется производной $\gamma_{\varphi\varphi} = \partial(\partial\gamma/\partial q)/\partial\varphi$. Амплитуда второй гармоники потенциала при заданном синусоидальном токе пропорциональна производной $\varphi_{qq} = \partial^2\varphi/\partial q^2$. На металлических электродах в отсутствие локализованной адсорбции $\gamma_{\varphi\varphi}$ равен минус единице и в точке нулевого заряда и в нулях второй гармоники:

$$\gamma_{\varphi\varphi} = -1 \text{ при } q = 0 \text{ или } \varphi_{qq} = 0. \quad (19)$$

В тех же условиях $\gamma_{\varphi\varphi}$ в нуле эстанса составляет

$$\gamma_{\varphi\varphi} = -1 + \frac{\partial\varphi_0}{\partial\vartheta} \frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial\varphi} \text{ при } \gamma_q = 0, \quad (20)$$

где C — дифференциальная емкость электрода,

$$\frac{\partial\varphi_0}{\partial\vartheta} = \frac{\partial\gamma}{\partial q} \Big|_{\varphi=\varphi_0} \quad (21)$$

— сдвиг потенциала нулевого заряда φ_0 при упругой деформации электрода. В случае нелокализованной адсорбции эта величина не превышает $0,03 \text{ в}^{29}$; поэтому с точностью не хуже 10% признак $\gamma_{\varphi\varphi} = -1$ сохраняется и в нуле эстанса.

Отличие наклона $\gamma_{\varphi\varphi}$ от единицы в указанных точках — достаточный признак локализованной адсорбции. У кадмия в $0,01 N$ NaF наклон кривой эстанс — потенциал в нуле эстанса (и в точке $q=0$) близок к -3 . Отсюда мы делаем вывод о том, что вода на кадмии адсорбирована локально²⁹.

3. Эстанс диффузного двойного слоя

Если текучесть жидкого электролита сохраняется до его границы с плотной частью двойного слоя, то упругая деформация не меняет параметров диффузного слоя. В этих условиях в точке нулевого заряда при малой концентрации электролита a выполняется соотношение

$$\gamma_{\varphi\varphi} = -1 - B \sqrt{a} \text{ при } \varphi = \varphi_0, \quad (22)$$

где B — постоянная, не зависящая от a . По мере разбавления и, следовательно, утолщения диффузной части двойного слоя наклон $\gamma_{\varphi\varphi}$ стремится к единице независимо от строения плотной части двойного слоя.

По-видимому, условие текучести выполняется не во всех системах. У кадмия в водных растворах NaF по мере разбавления должно было бы произойти значительное уменьшение наклона. Однако до концентраций $0,001 N$ такого эффекта не наблюдается. Это дает основание предположить, что на кадмии локально адсорбирована полимолекулярная пленка воды, в которой располагается прилегающая к электроду часть диффузного двойного слоя; эта пленка обладает упорядоченной структурой, но сохраняет свойственные жидкости дефекты в виде мигрирующих пустот, что делает возможным движение ионов у электрода и сохраняет близкие к обычным значения емкости.

4. Эстанс твердого тела в вакууме

Рассмотрим плоский конденсатор, составленный из находящихся в вакууме одинаковых пластин с работой выхода φ_{00} . При пропускании через конденсатор переменного тока и равенстве нулю среднего напряжения на его обкладках (например, пластины соединены с вторичной обмоткой трансформатора) могут быть измерены колебания поверхностного натяжения γ каждой из пластин на частоте тока. Тогда³⁰

$$\frac{\partial\gamma}{\partial q} = \frac{\partial\varphi_{00}}{\partial\vartheta} \quad (23)$$

т. е. эстанс равен изменению работы выхода электрона при упругой деформации образца.

5. Введение упругой деформации в изотерму адсорбции

При адсорбции электронейтральных частиц из раствора химический потенциал этих частиц в растворе μ не зависит от потенциала электрода φ . При постоянном φ поверхностная концентрация этих частиц Γ является функцией μ и относительного изменения площади электрода при упругой деформации ϑ , $\Gamma = \Gamma(\mu, \vartheta)$. Изотерма адсорбции в обычном смысле определяет зависимость Γ от μ в отсутствие деформации (при $\vartheta=0$):

$$\Gamma = \Gamma(\mu, 0) = f(\mu). \quad (24)$$

Пусть

$$\xi(\mu, \vartheta) = \frac{\partial \gamma}{\partial \Gamma}(\mu, \vartheta) \quad (25)$$

— вклад адсорбирующихся частиц в поверхностное натяжение, известный из опыта как функция от μ и ϑ . Тогда разложение Γ по степеням ϑ имеет вид:

$$\Gamma(\mu, \vartheta) = f - \vartheta(f + f'\xi) + \frac{1}{2}\vartheta^2[f + f'(2\xi + \xi\xi - \xi_0) + f''\xi^2], \quad (26)$$

где

$$f' = df/d\mu, f'' = d^2f/d\mu^2, \xi_\mu = \partial \xi / \partial \mu, \xi_\vartheta = \partial \xi / \partial \vartheta.$$

6. Рост эстанса с толщиной поляризованного слоя

В ряде систем, например на платине и вольфраме, в водных растворах при достаточно анодных потенциалах эстанс увеличивается по мере окисления поверхности (рис. 5б, кривые емкости при разных степенях окисления совмещены с кривыми эстанса; опускание кривой емкости сопровождается подъемом кривой эстанса). Рост эстанса с толщиной покрытия, в данном случае окисного, является признаком существования собственного дипольного момента покрытия и описывается выражением³¹

$$\frac{\partial \gamma}{\partial q} = \left(-1 + \frac{\partial \delta}{\partial \vartheta} - \frac{\partial w}{\partial \vartheta} \right) (\varphi - \varphi_n) + \left(\frac{\partial \delta_0}{\partial \vartheta} - \frac{\partial \delta}{\partial \vartheta} \right) \frac{P}{\varepsilon} \mathfrak{h} + \frac{\partial \varphi_n}{\partial \vartheta}, \quad (27)$$

где P — собственная поляризация покрытия (дипольный момент единицы объема); ε — эффективная диэлектрическая постоянная покрытия; ϑ — относительное изменение площади электрода при упругой деформации; w , δ и δ_0 — относительные величины диэлектрической постоянной, толщины покрытия и плеча диполя соответственно; φ_n — потенциал нулевого заряда окисленного электрода, экстраполированный к нулевой толщине окисной пленки; \mathfrak{h} — эффективная толщина покрытия, сохраняющая смысл при заполнениях меньше монослоя и равная отношению объема, занятого покрытием, к площади электрода.

V. ДЕЙСТВИЕ НА ЭЛЕКТРОД СИЛ ОБЪЕМНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

1. Инерционные колебания электролита при прохождении переменного тока

Пусть раствор электролита находится в длинном открытом канале и вдоль канала проходит ток с плотностью $j = \Delta j \sin \omega t$, где t — время, $\omega/2\pi$ — частота. Тогда вдали от стенок канала система растворителя

смещается относительно лабораторной системы со скоростью^{7, 32}

$$v_0 = (\Delta j/F\rho) \mathbf{M} \sin \omega t, \quad (28)$$

где F — число Фарадея, ρ — плотность раствора,

$$\mathbf{M} = \tau_a (m_a - \rho_0 \psi_a) - \tau_c (m_c - \rho_0 \psi_c) \quad (29)$$

— приведенная масса; τ , m и ψ — соответственно число переноса, вес грамм-иона и кажущийся ионный объем аниона (индекс a) и катиона (индекс c); ρ_0 — плотность растворителя; величины ψ_a и ψ_c — доли аниона и катиона в объеме, который вытеснен из чистого растворителя при растворении одного эквивалента электролита; в последнее время значения этих величин найдены несколькими методами и приведены в литературе^{33, 34}.

2. Сила вязкого трения электролита

На стенку канала, вдоль которой в электролите проходит синусоидальный ток, действует сила вязкого трения³²

$$g = \sqrt{\omega \chi} (\mathbf{M} \Delta j / F) \cos \left(\omega t + \frac{3}{4} \pi \right), \quad (30)$$

где χ — кинематическая вязкость раствора; сила g отнесена к единице площади стенки. Она проявляется независимо от электрофоретической силы.

В условиях измерения эстанса переменный ток идет только по нормали к поверхности электрода, который поэтому не испытывает тангенциальной силы. Однако в специальном опыте могут быть созданы условия, при которых переменный ток в электролите идет только параллельно поверхности электрода. Тогда на эту поверхность действует сила g .

3. Генерирование ультразвука на электроде

Пусть электрод является абсолютно жестким и представляет собой плоскость, ограничивающую полупространство электролита (это условие выполнено, например, в случае металлической мембранны, одинаково работающей двумя сторонами). Тогда давление на электрод, вызванное смещением центра масс⁷ в прилегающем к электроду объеме электролита при прохождении переменного тока, составляет $\rho_0 = -\Delta p_0 \sin \omega t$ с амплитудой

$$\Delta p_0 = u \mathbf{M} \Delta j / F, \quad (31)$$

где u — скорость звука в растворе.

Электродные процессы также дают вклад в давление. Например, переход одного эквивалента катионов из объема электролита на поверхность электрода приводит к увеличению совокупного объема приэлектродного слоя на величину $V_{ce} - V_{cs}$, где V_{ce} и V_{cs} — парциальные эквивалентные объемы катиона в двойном слое и внутри электролита соответственно. Термо, выделяющееся на электроде при прохождении одного эквивалента электричества, увеличивает приэлектродный объем на некоторую величину (в случае тонкой мембранны $V_{\Pi} = \Pi F b / \zeta \rho$, где b — коэффициент кубического теплового расширения раствора, ζ — удельная теплоемкость раствора, Π — эффективный коэффициент Пельтье). Таким образом, суммарная амплитуда давления в рассмотренном случае равна

$$\Delta p = u (\Delta j / F) [\mathbf{M} + \rho (V_{ce} - V_{cs} + V_{\Pi})]. \quad (32)$$

При электроосаждении V_{ce} заменяется на эквивалентный объем металла. Величина ρV_{ip} имеет порядок 0,1 г/экв в случае неполяризуемых электродов и практически отсутствует в случае поляризуемых электродов.

4. Диффузионные волны у электрода

Пусть на границе электрод — электролит периодически адсорбируется и десорбируется некоторое электронейтральное вещество, присутствующее в объеме электролита и доставляемое к электроду путем диффузии. Пусть m — масса моля вещества, V_{ns} — парциальный молярный объем этого вещества в растворе, D — коэффициент диффузии вещества, $c(x, t)$ — концентрация вещества на расстоянии x от электрода в момент времени t . Тогда перенос массы за счет диффузии вещества в приэлектродном слое приводит к переменному давлению

$$p_v = D(m - \rho V_{ns}) \partial c / \partial t (0, t) \quad (33)$$

Любопытно, что давление p_v совсем не зависит от распределения вещества в электролите и определяется лишь скоростью изменения концентрации у поверхности электрода.

Другая составляющая давления, обусловленная изменением приэлектродного объема за счет адсорбции, учитывается так же, как в рассмотренном выше случае электроадсорбции катиона.

5. Присоединенная масса электрода

У электрода с одинаковой плотностью тока на обеих сторонах (вертикально погруженная пластина, лента фольги) давления, воспринимаемые этими сторонами, полностью компенсируют друг друга и не оказывают никакого влияния на результаты измерения эстанса. Давление на узкий надменисковый электрод, работающий одной стороной, отличается от давления, которое было определено выше применительно к абсолютно жесткому электроду бесконечной протяженности.

Как и деформация твердого электрода при изменении поверхностного натяжения, линейная скорость колебаний электрода настолько мала, что силами вязкого трения можно пренебречь и считать электрод движущимся в невязкой жидкости. Поскольку надменисковый электрод допускает обтекание его электролитом, то колеблющийся со скоростью v_e электролит действует на электрод с силой $G_e = -m_e (dv_e / dt)$, где m_e — присоединенная масса электрода. С другой стороны, сила инерции за счет поперечных колебаний самого электрода при изменении поверхностного натяжения составляет $G_e = -m_e (dv_e / dt)$, где v_e — скорость электрода, m_e — его масса. Ускорение dv_e / dt оказывается на два порядка меньшим, чем dv_e / dt . Кроме того, обычно $m_e \ll m_e$. Благодаря этому давление практически не вносит искажений в измерения эстанса с помощью надменискового электрода. Для регистрации давления служат электроды специальной формы, в которых влияние переменного поверхностного натяжения компенсировано.

6. Диффузия электролита и тепловые колебания электрода

Нагрев электролита синусоидальным током приводит к тепловым колебаниям электрода на удвоенной частоте тока. С этой же частотой на электрод действует вторая гармоника поверхностного натяжения³⁵. Для каждого из этих двух эффектов существует специальная форма переменного тока (отличная от синусоидальной), при которой влияние

другого эффекта полностью исключено. В частности, осуществимо выделение тепловых колебаний электрода.

В передаче тепла от электролита электроду участвует только тонкий слой электролита. Его толщина $b = \sqrt{2D_\tau/\omega}$ убывает с частотой $\omega/2\pi$; D_τ — коэффициент температуропроводности жидкого электролита. Пусть электролит состоит из двух компонентов с концентрациями c_1 и c_2 (в эквивалентах) и эквивалентными электропроводностями Λ_1 и Λ_2 , которые в разбавленных растворах не зависят от концентрации. Стационарные значения c_1 и c_2 , равные их значениям в объеме раствора, обозначим c_{10} и c_{20} . Введем параметр $v = c_{20} c_2/c_{10} c_1$. При изменении приэлектродной концентрации c_1 скачком от значения c_{10} до 0 толщина диффузационного слоя определяется выражением $d = \sqrt{\pi D_c t}$, где t — время с момента скачка, D_c — эффективный коэффициент диффузии, учитывающий миграцию в электрическом поле. Введем обозначения:

$$\lambda = \frac{d}{b} = \sqrt{\frac{\pi}{2} \frac{D_c}{D_\tau} \omega t} \quad (34)$$

\mathfrak{P} — отношение амплитуд тепловых колебаний электрода до и после указанного скачка концентрации при одном и том же переменном токе нагрева.

Пусть $\lambda \gg 1$, $\lambda v \ll 1$; толщина диффузационного слоя велика по сравнению с толщиной теплового слоя, но перепад концентрации c_1 в тепловом слое продолжает оставаться больше концентрации фона c_{20} . Тогда

$$\mathfrak{P} = \sqrt{2\lambda} (1 + v) e^{\lambda v} \sqrt{[\mathfrak{C} + \ln(\sqrt{2\lambda v}) - \lambda v]^2 + \left(\frac{\pi}{4} - \lambda v\right)^2}, \quad (35)$$

где $\mathfrak{C} = 0,5772$ — постоянная Эйлера.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Lippman, Ann. Chim. Phys. (Paris), 5, 494 (1875).
2. А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, Одесса, 1919.
3. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, М., 1952.
4. А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, В сб. Современные аспекты электрохимии, «Мир», М., 1967, стр. 170—258.
5. А. Я. Гохштейн, Авт. свид. СССР № 178161; Бюлл. изобр., 1966, № 2.
6. А. Я. Гохштейн, Заводск. лабор., 32, 815 (1966).
7. А. Я. Гохштейн, Электрохимия, 2, 1061 (1966).
8. А. Я. Гохштейн, Там же, 2, 1318 (1966).
9. А. Я. Гохштейн, Природа, 1968, № 12, 8.
10. А. Я. Gokhshtein, Electrochim. Acta, 15, 219 (1970).
11. А. Я. Гохштейн, Заводск. лабор., 36, 1077 (1970).
12. H. G. Möller, Ann. Phys., 27, 665 (1908).
13. А. Я. Гохштейн, ДАН, 200, 620 (1971).
14. Е. Гилеади, Б. Е. Конуз, В сб. Современные аспекты электрохимии, под ред. Дж. Бокрис, Б. Конуз, «Мир», М., 1967, стр. 475.
15. А. Я. Гохштейн, ДАН, 187, 601 (1969).
16. А. Я. Гохштейн, Природа, 1969, № 10, 38.
17. Th. Young, Phil. Trans. Roy. Soc., 1805, 65.
18. R. E. Jonson, J. Phys. Chem., 63, 1655 (1959).
19. J. J. Bikerman, Phys. Stat. Solidi, 10, 3 (1965).
20. А. Н. Фрумкин, А. В. Городецкая, Б. Н. Кабанов, Н. И. Некрасов, ЖФХ, 3, 351 (1932).
21. И. П. Твердовский, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 21, 819 (1947).

22. Б. Н. Кабанов, Электрохимия металлов и адсорбция, «Наука», М., 1966.
23. I. Morcos, H. Fisher, J. Electroanal. Chem., 17, 7 (1968).
24. I. Morcos, Там же, 20, 479 (1969).
25. I. Morcos, J. Phys. Chem., 76, 2750 (1972).
26. I. Morcos, J. Electrochem. Soc., 121, 1417 (1974).
27. M. Bonnemay, G. Bronoel, P. Jonville, E. Levant, Compt. Rend., 260, 5262 (1965).
28. Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, Госхимиздат, М., 1950, стр. 402.
29. А. Я. Гохштейн, Электрохимия, 7, 3 (1971).
30. А. Я. Гохштейн, Там же, 8, 1260 (1972).
31. А. Я. Гохштейн, В сб. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, ред. У. Пальма, Изд-во ТГУ, Тарту, 1975, стр. 73.
32. А. Я. Гохштейн, ДАН, 223, 900 (1975).
33. R. Zana, E. Yeager, J. Phys. Chem., 71, 521 (1967).
34. J. E. Desnoyer, C. Jolicoeur, in Modern Aspects of Electrochemistry, ed. J. O'M. Bockris, B. E. Conway, L., 1969, p. 1.
35. А. Я. Гохштейн, Электрохимия, 4, 665 (1968).

Институт электрохимии
Академии наук СССР
