

О ВЫБОРЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПЕРЕМЕННОЙ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ИЗОТЕРМ АДсорбЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И О ФОРМЕ ИЗОТЕРМЫ АДсорбЦИИ

Б. Б. Дамаскин

ДИСКУССИЯ ПО ДОКЛАДУ Р. ПАРСОНСА

Парсонс считает [1], что в качестве электрической переменной при изучении изотерм адсорбции следует выбирать заряд, а не потенциал электрода. Обоснование этого утверждения для случая адсорбции нейтральных молекул из растворов, содержащих высокую концентрацию индифферентного электролита, вызывает сомнение.

В самом деле, можно предположить, что зависимость заряда электрода ϵ от степени заполнения поверхности органическим веществом θ выражается соотношением [2]

$$\epsilon = \epsilon_0 (1 - \theta) + \epsilon' \theta, \quad (1)$$

которое хорошо подтверждается на опыте в случае адсорбции на ртути алифатических соединений [2, 3] (ϵ_0 и ϵ' — значения ϵ соответственно при $\theta = 0$ и $\theta = 1$). Выражение (1) можно переписать в виде

$$\epsilon = \epsilon_m + [C_0 (1 - \theta) + C' \theta] (\varphi - \varphi_m), \quad (1a)$$

где φ_m — потенциал максимальной адсорбции, ϵ_m — величина ϵ при $\varphi = \varphi_m$; C_0 и C' — емкости двойного слоя соответственно при $\theta = 0$ и $\theta = 1$. Термодинамические преобразования показывают, что при выполнении соотношения (1) и при условии $C_0 = \text{const}$ и $C' = \text{const}$ изотерму адсорбции органического вещества можно записать в виде

$$f(\theta) = Bc = B_m c \exp[-\alpha (\varphi - \varphi_m)^2],$$
$$f(\theta) = B_m c \exp \left[-\alpha \frac{(\epsilon - \epsilon_m)^2}{[C_0 (1 - \theta) + C' \theta]^2} \right], \quad (2)$$

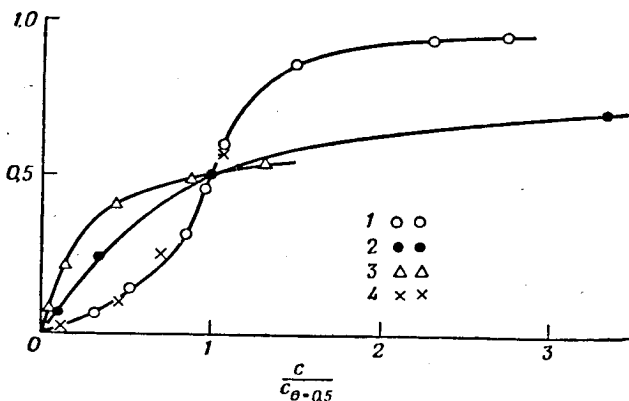
где $f(\theta)$ — некоторая функция от θ , не зависящая от φ и определяемая выбором уравнения состояния поверхностного слоя; B_m и α — константы, причем $\alpha = (C_0 - C')/2A$, где $A = RT\Gamma_m$.

Из уравнения (2) получается приведенное уравнение изотермы адсорбции

$$\begin{aligned} &\text{при } \varphi = \text{const:} && y_{\varphi} \equiv \left(\frac{c}{c_{\theta=0,5}} \right)_{\varphi} = \frac{f(\theta)}{f(0,5)}, && (3) \\ &\text{и при } \varepsilon = \text{const:} && \end{aligned}$$

$$y_{\varepsilon} = \left(\frac{c}{c_{\theta=0,5}} \right)_{\varepsilon} = \frac{f(\theta)}{f(0,5)} \exp \left\{ (\varepsilon - \varepsilon_m)^2 \left[\frac{1}{[C_0(1-\theta) + C'\theta]^2} - \frac{4}{(C_0 + C')^2} \right] \right\}. \quad (4)$$

Из уравнения (3) видно, что в первом приближении, когда выполняется соотношение (1), форма изотермы адсорбции при постоянном потенциале не зависит от потенциала. В то же время из уравнения



Р и с. 1. Изотермы адсорбции *трет*- $C_5H_{11}OH$ на ртути из 0,9 н. раствора NaF .

1 — $\varepsilon = \varepsilon_m = -1,65$ мккул/см² [$\varphi = -0,55$ в (н. к. э.)]; 2 — $\varepsilon = -6,0$ мккул/см²;
3 — $\varepsilon = -9,0$ мккул/см²; 4 — $\varphi = -1,23$ в (н. к. э.).

(4) следует, что форма изотермы при постоянном заряде и при выборе любой функции $f(\theta)$, не зависящей от ε , будет зависеть от величины заряда. Исключением является случай $C_0 = C'$, который, однако, при адсорбции большинства органических соединений не реализуется. Следовательно, предпочтительным является изучение изотерм адсорбции органических веществ при постоянном потенциале, а не при постоянном заряде электрода.

Этот вывод можно проиллюстрировать на примере адсорбции на ртути *трет*- $C_5H_{11}OH$ [4]. На рис. 1 приведены опытные изотермы адсорбции третичного амилового спирта при постоянных зарядах электрода: $\varepsilon_m = -1,65$; $\varepsilon = -6,0$ и $\varepsilon = -9,0$ мккул/см². Как видно из рисунка, форма изотермы адсорбции с изменением заряда резко меняется. В то же время в соответствующем интервале потенциалов [от $-0,55$ до $-1,23$ в (н. к. э.)] форма приведенной изотермы:

при $\varphi = \text{const}$ изменяется очень незначительно, что связано уже с изменением функции $f(\theta)$ с потенциалом [4].

Увеличение $|\epsilon|$ соответствует как бы возникновению сил отталкивания между адсорбирующимися молекулами *трет*- $C_5H_{11}OH$. Так, из сопоставления опытных изотерм с уравнением изотермы Фрумкина [2]

$$\frac{c}{c_{\theta=0,5}} = \frac{\theta}{1-\theta} \exp [a_{\text{эфф}} (1-2\theta)] \quad (5)$$

с некоторым эффективным значением аттракционной постоянной $a_{\text{эфф}}$ можно заключить, что форма приведенных изотерм при зарядах электрода $-1,65$, $-6,0$ и $-9,0$ *мккул/см²* хорошо передается уравнением (5) соответственно при значениях $a_{\text{эфф}}$, равных $1,6$; $0,3$ и $-1,9$. Как известно [5], положительные значения аттракционной постоянной соответствуют преобладанию сил притяжения между адсорбированными частицами, а отрицательные — преобладанию сил отталкивания.

Однако действительной причиной изменения формы изотермы адсорбции с увеличением $|\epsilon|$ является то, что при удалении от ϵ_m напряженность поля в двойном слое при постоянном заряде не остается постоянной, а изменяется (увеличивается) по мере увеличения концентрации. Поэтому наблюдаемое «отталкивание» является фиктивным, а найденная зависимость $a_{\text{эфф}}$ от ϵ может быть получена теоретически. В самом деле, при использовании изотермы Фрумкина (5) из уравнения (4) можно получить:

$$y_{\epsilon} = \frac{\theta}{1-\theta} \exp [a(1-2\theta)] \exp \left\{ \alpha (\epsilon - \epsilon_m)^2 \times \right. \\ \left. \times \left[\frac{1}{[C_0(1-\theta) + C'\theta]^2} - \frac{4}{(C_0 + C')^2} \right] \right\}, \quad (4a)$$

откуда

$$\frac{dy_{\epsilon}}{d\theta} = \exp [a(1-2\theta)] \exp \left\{ \alpha (\epsilon - \epsilon_m)^2 \left[\frac{1}{[C_0(1-\theta) + C'\theta]^2} - \frac{4}{(C_0 + C')^2} \right] \right\} \times \\ \times \left\{ \frac{1-2a\theta(1-\theta)}{(1-\theta)^2} + \frac{\theta}{(1-\theta)} \cdot \frac{2\alpha (\epsilon - \epsilon_m)^2 (C_0 - C')}{[C_0(1-\theta) + C'\theta]^3} \right\}, \quad (6)$$

а при $\theta = 0,5$

$$\left(\frac{dy_{\epsilon}}{d\theta} \right)_{\theta=0,5} = (4-2a) + \frac{8(C_0 - C')^2 (\epsilon - \epsilon_m)^2}{A(C_0 + C')^3}. \quad (6a)$$

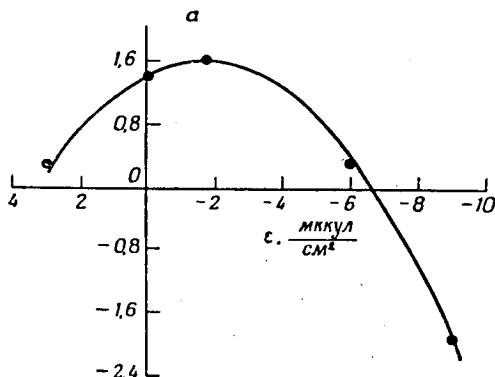
Приравнивая эту величину наклону эквивалентной изотермы (5), равному $(4 - 2a_{\text{эфф}})$, можно получить для эффективного значения $a_{\text{эфф}}$:

$$a_{\text{эфф}} = a - 4(C_0 - C')^2 (\epsilon - \epsilon_m)^2 / A(C_0 + C')^3. \quad (7)$$

Для третичного амилового спирта, согласно работе [4], $a = 1,6$; $A = 1$; $\epsilon_m = -1,65$; $C' = 4,4$ и среднее значение C_0 в рассматриваемом интервале потенциалов равно 16,8. Поэтому

$$a_{эфф} = 1,6 - 0,0646 (\epsilon + 1,65)^2. \quad (7a)$$

Расчет по этому уравнению сопоставлен с опытными значениями $a_{эфф}$ на рис. 2, где показано хорошее соответствие рассчитанных и опытных значений $a_{эфф}$ при $\epsilon = \text{const}$, что еще раз указывает на фиктивный характер сил отталкивания и на нецелесообразность



Р и с. 2. Зависимость эффективного значения аттракционной постоянной от заряда электрода.

Сплошная линия — расчет по уравнению (7a); точки — значения $a_{эфф}$, полученные путем сопоставления опытных изотерм адсорбции *трет*- $C_5H_{11}OH$ при $\epsilon = \text{const}$ с уравнением (5).

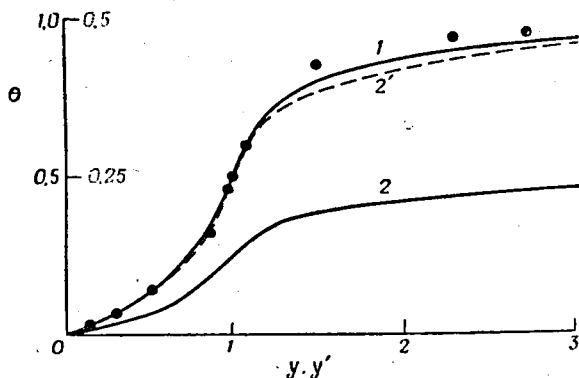
выбора в качестве электрической переменной заряда электрода в случае адсорбции на ртути нейтральных молекул. Для твердых же электродов опытному определению доступны лишь изотермы, снятые при постоянном потенциале, так как определение заряда слишком неточно, чтобы можно было контролировать условие $\epsilon = \text{const}$.

Следует сказать несколько слов о форме изотермы адсорбции, вытекающей из уравнения состояния Гельфанда, Фриша и Лебовица [6] и использованной в работе Парсонса [1]. В приведенной форме уравнение этой изотермы можно записать в виде

$$y' \equiv \frac{c}{c_{\theta=0,25}} = 3 \exp\left(-\frac{28}{9}\right) \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left[\frac{2-\theta}{(1-\theta)^2}\right] \exp[a'(0,5-2\theta)], \quad (8)$$

где a' — новая аттракционная постоянная. Расчет по этому уравнению с $a' = 4,82$, которое соответствует опытному наклону изотермы адсорбции *трет*- $C_5H_{11}OH$, сопоставлен с расчетом по уравнению Фрумкина (5) при $a = 1,6$ (см. [5]), а также с опытными данными

Лоренца и Мюллера [7] для третичного амилового спирта (рис. 3). Из рисунка видно, что опытные данные хорошо описываются изотермой Фрумкина и не согласуются с уравнением [8]. Если же изменить масштаб по оси ординат для изотермы Парсонаса (8) в два раза, то форма двух изотерм в некотором интервале концентраций



Р и с. 3. Изотермы адсорбции.

1 — расчет по уравнению (5) при $a = 1,6$; 2 — расчет по уравнению (8) при $a' = 4,82$; 2' — кривая 2 при изменении масштаба по оси ординат в 2 раза; точки — опытные данные для *трет*- $C_5H_{11}OH$ (по Лоренцу и Мюллеру [7]).

практически совпадает. Однако при таком сопоставлении изотермы Парсонаса с опытными данными для *трет*- $C_5H_{11}OH$ следует предположить: 1) что уравнение

$$C = C_0(1 - \theta) + C'\theta, \quad (9)$$

из которого получены опытные значения θ [7], при потенциале максимальной адсорбции дает ошибку в величине θ , равную 100%; 2) что заполнение $\theta = 0,7$ может быть достигнуто лишь при концентрации *трет*- $C_5H_{11}OH$, равной 62,5 М, тогда как концентрация чистого третичного амилового спирта составляет 11,3 М. Оба эти предположения маловероятны, а потому использование изотермы Парсонаса (8) для описания адсорбции *трет*- $C_5H_{11}OH$ вызывает сомнение.

Л и т е р а т у р а

1. Парсонс Р., Основные вопросы современной теоретической электрохимии, Изд-во «Мир», 1965, стр. 265.
2. Фрумкин А. Н., Z. Phys. 35, 792 (1926).
3. Дамаскин Б. Б., Основные вопросы современной теоретической электрохимии, Изд-во «Мир», 1965, 287.
4. Дамаскин Б. Б., Григорьев Н. Б., ДАН СССР, 147, 135 (1962).
5. Дамаскин Б. Б., ДАН СССР, 144, 1073 (1962).
6. Helfand E., Frisch H. L., Lebowitz J. I., J. Chem. Phys., 34, 1037 (1961).
7. Lorenz W., Müller W., Z. physik. Chem. (N. F.), 25, 161 (1960).