

# ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПЕРЕМЕННАЯ И ФОРМА ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЭЛЕКТРОДЕ

*Р. Парсонс*

ДИСКУССИЯ ПО ДОКЛАДАМ  
А. Н. ФРУМКИНА И Б. Б. ДАМАСКИНА

В работе [1] обсуждалась адсорбция на электродах и ее зависимость от электрического состояния границы раздела. Была отмечена целесообразность рассмотрения двух предельных форм адсорбционных изотерм, которые основаны на изотерме Лэнгмюра и на уравнении состояния двумерного слоя (Гельфанда, Фриша и Лебовица), состоящего из жестких сфер, а также целесообразность выбора заряда в качестве основной электрической переменной. Эти положения были подвергнуты критике со стороны Фрумкина [2] и Дамаскина [3].

## 1. Адсорбционная изотерма

Фрумкиным [2] было убедительно показано, что адсорбция из идеального раствора при одинаковом размере молекул растворенного вещества и растворителя строго подчиняется изотерме Лэнгмюра. Таким образом, следует рассмотреть, в какой степени реальные системы могут быть описаны модифицированной изотермой Лэнгмюра, предложенной в 1925 г. Фрумкиным [4]. Метод, с помощью которого это можно сделать, уже был описан в работе [1]. Он заключается в построении графика зависимости обратной величины емкости, изменяющейся в результате адсорбции, от логарифма активности адсорбирующегося вещества при постоянном заряде. Этот критерий применим для систем, в которых свободная энергия адсорбции линейно изменяется с зарядом, однако аналогичный критерий был описан и для систем, где свободная энергия адсорбции является квадратичной функцией заряда. Соответствующего типа графики могут быть также построены, если в качестве основной электрической переменной выбрать потенциал. В работе [1] было показано, что для некоторых систем получаются асимметричные кривые, в то время как, согласно уравнению Лэнгмюра и предложенному Фрумкиным его видоизменению, эти кривые должны быть симметричными. Следовательно, необходимо рассмотреть, чем вызвано несоответствие

этой модификации изотермы Лэнгмюра опытными данными. Первоначально эта модификация была предложена в качестве удобного способа введения в уравнение Лэнгмюра выражения для взаимодействия между адсорбирующимися частицами, и ее можно было бы рассматривать правильной в качестве первого приближения. Однако, как было показано в замечании Фрумкина, она, по-видимому, справедлива только для систем, в которых частицы растворенного вещества и растворителя имеют одинаковые размеры. Отклонения, связанные с изменением отношения размеров частиц, могут быть учтены аттракционной постоянной только до второго вириального коэффициента, тогда как в доступном измерению интервале заполнений поверхности большое значение имеют более высокие члены вириального ряда.

Для раствора, в котором молекулы растворенного вещества занимают на поверхности в  $r$  раз бóльшую площадь, чем молекулы растворителя, упрощенная модель решетки [5] приводит к следующему виду изотермы, не учитывающей взаимодействия частиц:

$$\beta\alpha = \frac{\theta}{r(1-\theta)^r}, \quad (1)$$

в котором  $\theta$  по-прежнему определяется, как  $\Gamma/\Gamma_s$ , где  $\Gamma_s$  — предельное значение поверхностной концентрации  $\Gamma$  растворенного вещества. Поэтому более общая изотерма, учитывающая взаимодействие, имеет вид

$$\beta\alpha = \frac{\theta}{r(1-\theta)^r} \exp(A\theta). \quad (2)$$

Легко показать, что для этой изотермы величина  $\frac{\partial \theta}{\partial \ln \beta}$  проходит через максимум при  $\theta = (1 + \sqrt{r})^{-1}$ . Таким образом, эта изотерма допускает возможность асимметричных кривых зависимости обратной емкости от  $\lg \alpha$ . Далее, эта асимметрия должна возрастать при увеличении размеров растворенных частиц. Однако пока еще не имеется достаточно убедительного экспериментального подтверждения этого эффекта.

Неудобство уравнения (2) заключается в том, что оно содержит на один переменный параметр больше, чем ранее предложенные изотермы. Тем не менее если значения параметров  $\Gamma_s$ ,  $r$  и  $A$  могут быть получены с помощью комбинации ранее описанных методов, то их интерпретация, по-видимому, должна иметь более глубокий физический смысл. В частности, должна наблюдаться тесная параллель между величинами  $\Gamma_s$  и  $r$  для данного растворителя. В то же время, по-видимому, нельзя интерпретировать величину  $r$ , просто исходя из размеров молекул. Как уже было показано [1], при адсорбции тиомочевины на ртуть из водных растворов  $\text{KNO}_3$  получаются

симметричные кривые зависимости обратной емкости от логарифма концентрации. Точно так же анализ данных Дамаскина для третичного амилового спирта с помощью описанных в работе [1] методов приводит к симметричной форме пиков. (Это подтверждает то, что Дамаскин был прав, когда использовал для этой системы изотерму Фрумкина.) Площадь на поверхности ртути, приходящаяся на молекулу тиомочевины, составляет возможно около  $29 \text{ \AA}^2$ , в то время как для третичного амилового спирта она несколько больше. Так, по данным Дамаскина, предельный наклон соответствует  $45 \text{ \AA}^2$ . Площадь, приходящаяся на молекулу воды, по-видимому, составляет около  $6 \text{ \AA}^2$ , так что для этих систем можно было бы ожидать значений  $r$  порядка 5—7 и, следовательно, резко асимметричной формы кривых. Это расхождение между упрощенной теорией и опытом может означать либо неадекватность теории, либо то, что молекулы воды на поверхности не являются свободными, а достаточно прочно связаны в небольшие группы, занимающие площадь порядка 30 или  $40 \text{ \AA}^2$ . Последнее предположение в некоторой степени подтверждается тем, что максимум на кривой в случае ионов бензолди-сульфоната (рис. 8 из работы [1]) наблюдается вблизи  $\theta \approx 1/3$ , что соответствует  $r = 4$ . Площадь, соответствующая этому иону, найдена экспериментально [6] и равна  $125 \text{ \AA}^2$ , т. е. примерно в 4 раза больше площади, приходящейся на молекулу тиомочевины.

Следовало бы ожидать, что уравнение Гельфанда — Фриша — Лебовица будет представлять собой предельную изотерму для случая, когда молекула растворенного вещества значительно больше, чем молекула растворителя. Это, однако, не согласуется с моделью Флори — Хаггинса [уравнение (1)], которая для  $n$ -го приведенного вириального коэффициента дает значение  $r/n$  вместо величины  $n$ , соответствующей уравнению Гельфанда — Фриша — Лебовица. Таким образом, вопрос о том, какое уравнение является более точным для этого предельного случая, остается открытым.

## 2. Электрическая переменная

Трудно дать недвусмысленное теоретическое или экспериментальное обоснование для выбора электрической переменной. В качестве простейшего предположения Фрумкин [7] впервые предложил уравнение:

$$q = q_0(1 - \theta) + q'\theta. \quad (3)$$

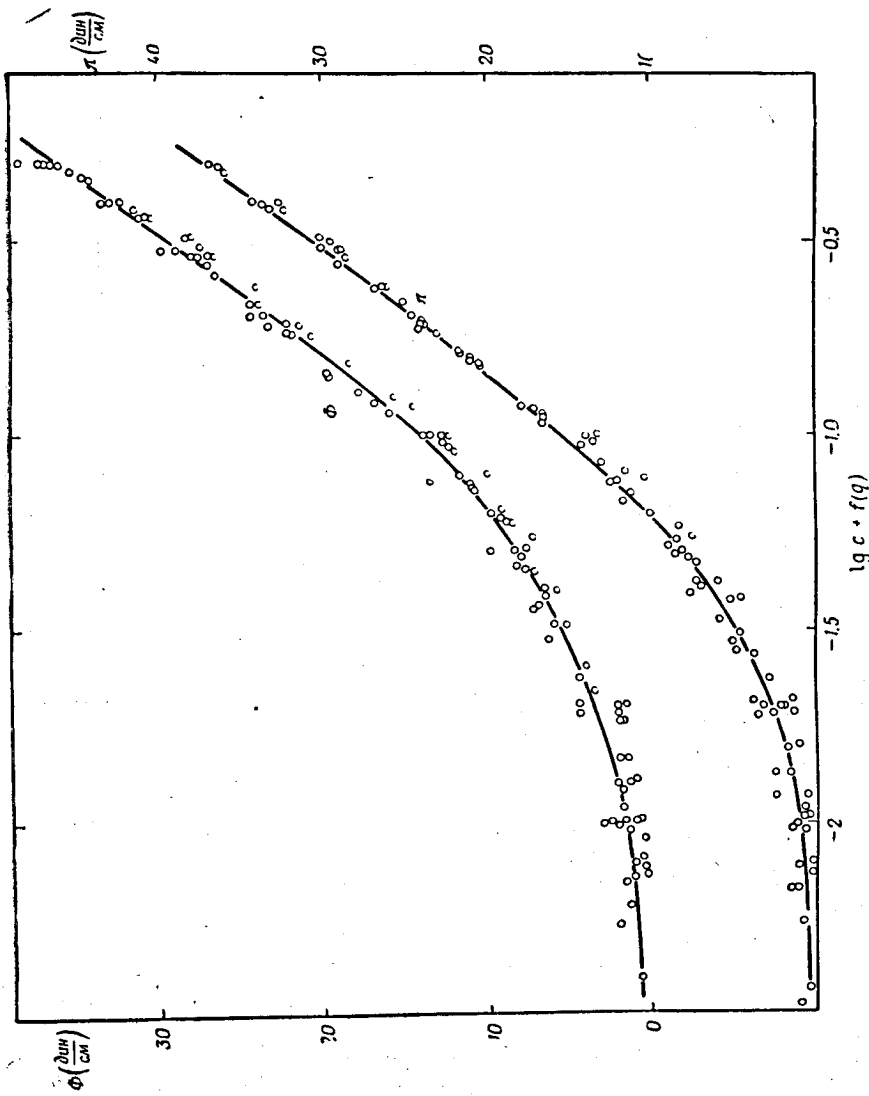
Он показал, что это уравнение вместе с изотермой (2) при  $r = 1$  может быть приведено в хорошее соответствие с экспериментальными данными для третичного амилового спирта при условии, что величина  $A$  и предельная площадь на молекулу могут несколько изменяться

в зависимости от потенциала и заполнения. Этот вывод был подтвержден Дамаскиным на основании измерений емкости.

Позже Дамаскин [3] попытался показать, что использование для этой системы изотермы при постоянном  $q$  приводит к нереальной зависимости аттракционной постоянной  $A$  от заряда. Однако этот вывод основан на предположении, что уравнение (3) является точным или, другими словами, изотерма при постоянном  $E$  является правильной. Этот аргумент можно было бы использовать для противоположного вывода, если сначала предположить, что правильной является изотерма при постоянном  $q$ , а полученные значения  $\theta$  согласовать затем с выражением, справедливым при постоянном  $E$ . В результате наблюдались бы, по-видимому, аналогичные аномалии. Таким образом, представляется существенно важным проводить сравнение, не делая по возможности никаких нетермодинамических предположений при обработке экспериментальных данных. Это можно сделать, рассчитывая кривые поверхностного давления при постоянном  $E$  ( $\pi = \gamma^b - \gamma$ ) и при постоянном  $q$  ( $\Phi = \xi^b - \xi$ ). Сопоставление совокупности таких  $\pi$ -кривых с  $\Phi$ -кривыми в случае адсорбции *n*-бутилового спирта из водных 0,1 М растворов КФ приведено на рис. 1. Эти кривые рассчитаны на основании электрокапиллярных измерений, выполненных Дуткиевичем. Аналогичные результаты в случае адсорбции третичного амилового спирта можно получить и на основании емкостных измерений Дамаскина. Очевидно, имеется незначительное различие между этими двумя кривыми, откуда следует, что данный метод анализа не позволяет сделать выбор между двумя электрическими переменными.

Более определенный вывод можно сделать на основании сравнения этих результатов с данными, полученными Крюковой и Фрумкинским [8] для того же самого спирта, но на фоне 3 н. КСl. На рис. 2 приведена зависимость снижения пограничного натяжения от потенциала для обеих систем. Очевидно, эти кривые в первом приближении симметричны в случае измерений на фоне КФ, в то время как на фоне КСl анодная ветвь идет значительно круче, чем катодная ветвь (благодаря эффекту высаливания при одинаковой концентрации бутилового спирта поверхностное давление больше на фоне 3 н. КСl). Это связано со специфической адсорбцией ионов хлора, которая вызывает заметное увеличение емкости электрода на анодной ветви, т. е. более быстрое изменение заряда с потенциалом. Если, с другой стороны, представить результаты в виде зависимости снижения  $\xi$  от  $q$ , то форма кривых практически не изменяется при изменении фона (рис. 3). Это убедительно показывает предпочтение выбору заряда в качестве электрической переменной.

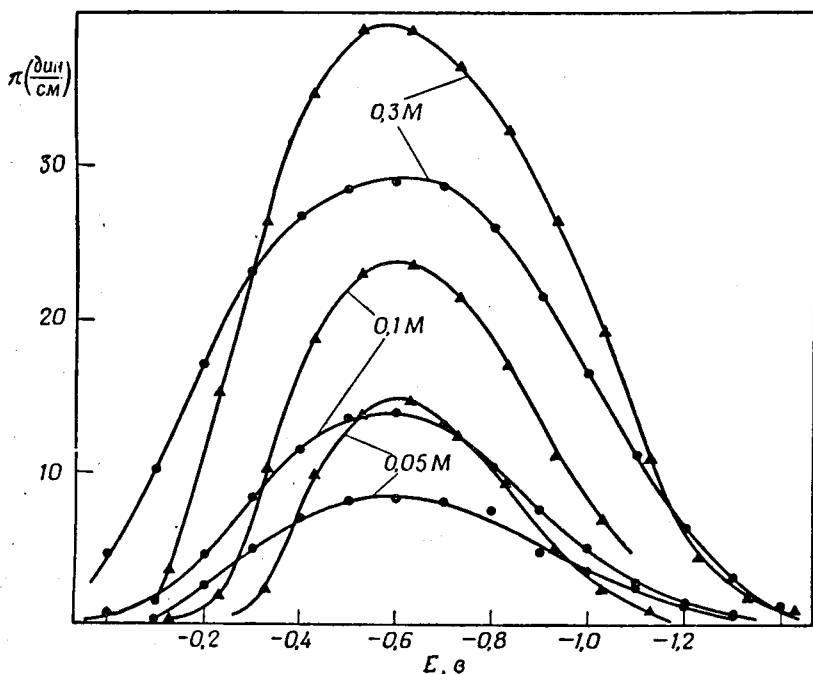
С теоретической точки зрения Дамаскин [3] высказал соображение о том, что электрическое поле в плотном слое при постоянном заряде не остается неизменным. Это, безусловно, правильно в отно-



Р и с. 1. Рассчитанные из электрокапиллярных данных кривые поверхностного давления для адсорбции *n*-бутилового спирта из водных растворов 0,1 М КF.

$\Phi$  — поверхностное давление при постоянном заряде  $\Phi = (\frac{1}{2}b - \frac{1}{2}) \pi$  — поверхностное давление при постоянном потенциале ( $\pi = \gamma^b - \gamma$ ).

шении общего поля. Однако, по-видимому, разумно принять упрощенную модель, согласно которой молекулы растворителя и растворенного вещества взаимодействуют с постоянным полем электрода,

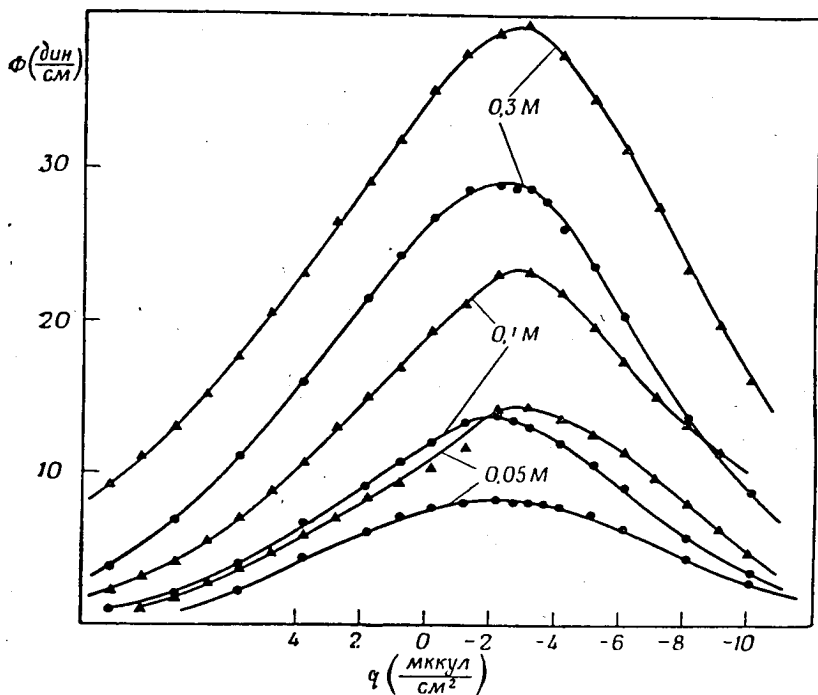


Р и с. 2. Зависимость поверхностного давления при постоянном потенциале от потенциала для трех концентраций *n*-бутилового спирта.

—●— в качестве фона 0,1 М раствор KF; —▲— в качестве фона 3 М раствор KCl.

равным  $4\pi q$ , и создают поле диполей, равное  $4\pi \Sigma n_i \mu_i$  и накладывающееся на основное поле. В этом случае энергия адсорбированных молекул может быть определена как сумма энергий взаимодействия молекул с электродом и межмолекулярного взаимодействия. Недостаток противоположной точки зрения, при которой рассматривается общее усредненное падение потенциала в плотном слое, состоит в том, что общее усредненное поле сохраняется неизменным только при постоянной толщине плотного слоя. Далее, величина, которая поддерживается постоянной при постоянном потенциале, включает в себя как составляющую от взаимодействия молекул с электродом, так и составляющую от межмолекулярного взаимодействия; следовательно, аттракционная постоянная адсорбционной изотермы только частично будет учитывать межмолекулярное вза-

имодействие. Приведенные на рис. 1 экспериментальные данные, указывающие на независимость формы изотермы от выбора электрической переменной, по-видимому, связаны с тем, что в данном примере в плотном слое находится неполярная часть молекулы адсорбирующегося вещества.



Р и с. 3. Зависимость поверхностного давления при постоянном заряде от заряда для трех концентраций *n*-бутилового спирта.

—●— в качестве фона 0,1 М раствор KF; —▲— в качестве фона 3 М раствор KCl.

Как уже отмечалось в работе [1], адсорбция из газовой фазы всегда изучается при постоянном заряде адсорбента, а не при постоянном потенциале, несмотря на то что в таких системах часто образуются двойные слои. Уместно также напомнить приведенную Фрумкинм [9] важную параллель между адсорбцией на границах вода — воздух и вода — незаряженная ртуть. Последняя могла наблюдаться только при условии, когда используемые при этом изотермы при постоянном заряде являются правильными для обеих границ.

Тот факт, что определение заряда твердых металлов в настоящее время является неточным, ни в коей мере не означает, что правильное

выбирать в качестве электрической переменной потенциал; отсюда следует только то, что использование потенциала является более удобным.

Автор выражает признательность А. Н. Фрумкину и Б. Б. Дамаскину за полезную дискуссию и особенно Б. Б. Дамаскину за предоставление ему табличных данных по емкости ртутного электрода в водных растворах фторида натрия с добавками третичного амилового спирта.

#### 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., Основные вопросы современной теоретической электрохимии, Изд-во «Мир», 1965, стр. 323.
3. Дамаскин Б. Б., Основные вопросы современной теоретической электрохимии, Изд-во «Мир», 1965, стр. 318.
4. Фрумкин А. Н., *Z. physik. Chem.*, **116**, 466 (1925).
5. Guggenheim E. A., *Mixtures*, Oxford (1952).
6. Раггу J. M., Парсонс R., *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 241 (1963).
7. Фрумкин А. Н., *Z. Physik*, **35**, 792 (1926).
8. Крюкова Т. А., Фрумкин А. Н., *ЖФХ*, **23**, 819 (1949).
9. Фрумкин А. Н., *Ergeb. Exact. Naturwiss.*, **7**, 235 (1928).