

К ТЕРМОДИНАМИКЕ ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫХ ЯВЛЕНИЙ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ

А. Н. Фрумкин

Изменение пограничного натяжения ртути — раствор σ при изменении потенциала электрода φ , измеренного относительно постоянного электрода сравнения, и концентрации электролита c в случае достаточно разбавленного раствора бинарного электролита KA определяется уравнениями Липмана

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}\right)_c = -\varepsilon = F(\Gamma_K - \Gamma_A) \quad (1)$$

и Гиббса

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln c}\right)_\varphi = -(\Gamma_K + \Gamma_A), \quad (2)$$

где ε — плотность заряда на поверхности электрода, Γ_K и Γ_A — адсорбированные количества катиона и аниона.

Согласно (2) при определении адсорбции электролита дифференцирование по $\ln c$ должно производиться при постоянном потенциале φ .

Чтобы сохранить применимость уравнения, аналогичного (2), при переходе к концентрированным растворам в случае свободной поверхности раствора достаточно ввести в это уравнение вместо концентрации c среднюю активность ионов электролита $a_{\pm}$ или его химический потенциал μ_{KA} . В случае границы металл — раствор, для которой наряду с концентрацией c в качестве независимой переменной выступает потенциал φ , при этом встречаются, однако, некоторые трудности, рассмотрение которых является предметом настоящей статьи.

Введем вместо величины c в (1) и (2) величину μ_{KA} . Поскольку концентрация ионов ртути в растворе, находящемся в соприкосновении с электродом, в условиях измерения электрокапиллярных кривых исчезающе мала по сравнению с c , то постоянство c при изменении φ обеспечивает и постоянство μ_{KA} ; уравнение (1) поэтому эквивалентно уравнению

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}\right)_{\mu_{KA}} = -\varepsilon = F(\Gamma_K - \Gamma_A), \quad (3)$$

Уравнение (3), как и (1), применимо к раствору любой концентрации. При измерении φ в качестве электрода сравнения можно использовать находящийся в том же растворе электрод, обратимый относительно K или A .

Если ввести вместо c величину μ_{KA} в уравнение (2), последнее приобретает вид

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_{KA}}\right)_\varphi = -\frac{1}{2}(\Gamma_K + \Gamma_A). \quad (4)$$

Однако, в то время как в случае границы раствор — газ уравнение, не содержащее индекса φ , но в остальном подобное (4), применимо к раствору электролита любой концентрации, в случае границы металл — раствор уравнение (4) не может быть распространено на концентрированные растворы. Последнее связано с тем обстоятельством, что само понятие о постоянстве φ при изменении состава раствора не может быть в этом случае использовано, поскольку потенциалы двух

электродов, находящихся в концентрированных растворах различной концентрации, не могут быть сравнены между собой, пока мы остаемся в рамках чисто термодинамических соображений. Покажем, однако, что можно вывести соотношение, аналогичное (4) и применимое к концентрированным растворам.

Для вычисления величины адсорбции на заряженной поверхности из растворов любой концентрации были ранее предложены уравнения несколько иного вида:

$$\Gamma_A = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_{KA}} \right)_{\varphi_{rK}} \quad (5)$$

и

$$\Gamma_K = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_{KA}} \right)_{\varphi_{rA}}, \quad (5a)$$

где φ_{rK} — потенциал ртуты, измеренный относительно погруженного в тот же раствор электрода, обратимого по катиону К, а φ_{rA} — потенциал, измеренный относительно электрода, обратимого по аниону А [1—3]. Применением (5) и (5a) или одного из них в сочетании с (3) решается вопрос об определении Γ_A и Γ_K из опытных данных. Однако использование этой системы уравнений оставляет чувство неудовлетворенности, связанное с тем, что уравнения (5) и (5a) при уменьшении концентрации раствора не переходят в соотношение, выражающее зависимость σ от μ_{KA} при постоянном потенциале электрода, а потенциал электрода сравнения по мере разбавления раствора неограниченно убывает или возрастает.

Согласно сказанному уравнение (3) может быть также записано в виде:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi_{rK}} \right)_{\mu_{KA}} = -\varepsilon = F(\Gamma_K - \Gamma_A). \quad (3a)$$

Введем в качестве новых независимых переменных величины μ_{KA} и φ_0 , где

$$\varphi_0 = \varphi_{rK} + \frac{1}{2F} \mu_{KA} = \varphi_{rK} + \frac{RT}{F} \ln a_{\pm}. \quad (6)$$

Иначе говоря, сдвинем потенциал электрода сравнения по отношению к потенциалу электрода обратимого по К на величину

$$\frac{1}{2F} \mu_{KA} = \frac{RT}{F} \ln a_{\pm}.$$

Из (5), (6) и (3a) следует

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi_0} \right)_{\mu_{KA}} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi_{rK}} \right)_{\mu_{KA}} = -\varepsilon = F(\Gamma_K - \Gamma_A), \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_{KA}} \right)_{\varphi_0} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_{KA}} \right)_{\varphi_{rK}} + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi_{rK}} \right)_{\mu_{KA}} \left(\frac{\partial \varphi_{rK}}{\partial \mu_{KA}} \right)_{\varphi_0} = -\frac{1}{2}(\Gamma_K + \Gamma_A). \quad (8)$$

Уравнения (7) и (8) полностью соответствуют (3) и (4). Отсюда следует, что воображаемый электрод, потенциал которого отрицательнее потенциала электрода, обратимого относительно катиона, на $\frac{1}{2F} \mu_{KA}$ или на $\frac{RT}{F} \ln a_{\pm}$ (и положительнее потенциала электрода, обратимого относительно аниона, на ту же величину), играет в термодинамике электрокапиллярных явлений в концентрированных растворах такую же роль, как постоянный электрод сравнения в случае разбавленных растворов. Достойно внимания, что потенциал такого электрода может быть точно определен по отношению к потенциалам реально осуществимых электродов, без введения понятия об активностях отдельных ионов.

Уравнение (8) может быть представлено и в виде

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_{\pm}} \right)_{\varphi_0} = -(\Gamma_K + \Gamma_A), \quad (9)$$

аналогичном (2).

В случае электролита типа K_2A , как легко убедиться, коэффициент $1/2$ в (6) и (8) нужно заменить на $1/3$; уравнение (9) сохраняет свой вид.

Вопрос о выборе электрода сравнения приобретает особый интерес при использовании определения положения максимума электрокапиллярных кривых в концентрированных растворах, например галогенводородных кислот, для нахождения адсорбционного скачка потенциала (ψ_1 -потенциала) на границе ртуть — раствор при нулевом заряде поверхности. В работе З. А. Иофа и А. Н. Фрумкина [4] потенциал максимума ($\varphi_{\text{макс}}$)_r в растворах HCl, HBr, HClO₄ и H₂SO₄ измерялся по отношению к обратному водородному электроду в том же растворе, а для определения ψ_1 к опытным значениям ($\varphi_{\text{макс}}$)_r добавлялась величина $\frac{RT}{F} \ln a_{\pm} + 0,22$ *. Полученные значения были использованы Б. В. Эрнстером [5] для вычисления величины $\partial \psi_1 / \partial \ln a_{\pm}$, которая сравнивалась с теоретическими значениями, полученными при помощи разных моделей ионного двойного слоя. Результаты настоящего сообщения могут служить в некоторой степени обоснованием для способа расчета применявшегося З. А. Иофа и А. Н. Фрумкиным. Заметим еще, что величина $\partial \psi_1 / \partial \ln a_{\pm}$ при указанном способе вычисления ψ_1 допускает простое термодинамическое истолкование. Чтобы показать это, определим сначала, чему равно $\left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial \ln a_{\pm}} \right)_{\epsilon}$. Из уравнения (7) и (9) следует

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \ln a_{\pm}} \right)_{\varphi_0} = RT \left[\left(\frac{\partial \Gamma_A}{\partial \varphi_0} \right)_{a_{\pm}} + \left(\frac{\partial \Gamma_K}{\partial \varphi_0} \right)_{a_{\pm}} \right]. \quad (10)$$

Отсюда вытекает, что

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial \ln a_{\pm}} \right)_{\epsilon} &= - \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \ln a_{\pm}} \right) / \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \varphi_0} \right)_{a_{\pm}} = \\ &= - \frac{RT}{F} \left[\left(\frac{\partial \Gamma_A}{\partial \varphi_0} \right)_{a_{\pm}} + \left(\frac{\partial \Gamma_K}{\partial \varphi_0} \right)_{a_{\pm}} \right] / \left[\left(\frac{\partial \Gamma_A}{\partial \varphi_0} \right)_{a_{\pm}} - \left(\frac{\partial \Gamma_K}{\partial \varphi_0} \right)_{a_{\pm}} \right] = \\ &= - \frac{RT}{F} \frac{1 + (\partial \Gamma_K / \partial \Gamma_A)_{a_{\pm}}}{1 - (\partial \Gamma_K / \partial \Gamma_A)_{a_{\pm}}}. \end{aligned} \quad (11)**$$

Так как по определению ψ_1 , принятому в цитированной работе

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial \ln a_{\pm}} = \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial \ln a_{\pm}} \right)_{\epsilon=0},$$

то из (11) следует, что

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial \ln a_{\pm}} = - \frac{RT}{F} \frac{1 + (\partial \Gamma_K / \partial \Gamma_A)_{a_{\pm}}}{1 - (\partial \Gamma_K / \partial \Gamma_A)_{a_{\pm}}} \text{ при } \Gamma_K = \Gamma_A. \quad (12)$$

* 0,22 по З. А. Иофа и А. Н. Фрумкину — величина сдвига потенциала точки нулевого заряда ртути, где $\epsilon = 0$, по отношению к нормальному водородному электроду. По более поздним и более точным данным эту величину надо заменить на 0,19.

** *Примечание при корректуре.* Как выяснилось из докладов, представленных на Четвертом совещании по электрохимии, Р. Парсонсом (Бристоль, Англия) было совершенно независимо получено соотношение, которое только по виду отличается от уравнения (11) данной статьи.

Согласно (12) при отсутствии явлений специфической адсорбции, когда $\psi_1 = 0$, $(\partial\Gamma_K/\partial\Gamma_A)_{a_{\pm}} = -1$, т. е. $\partial(\Gamma_A + \Gamma_K)/\partial\varphi_0 = 0$. Этот вывод является обобщением результата уже давно полученного из теории диффузного двойного слоя для разбавленных растворов, на случай растворов любой концентрации. В более общем случае при $(\partial\Gamma_K/\partial\Gamma_A)_{a_{\pm}} \leq 0$, $|\partial\psi_1/\partial \ln a_{\pm}| \leq RT/F$.

В концентрированных растворах HCl, $\partial\psi_1/\partial \ln a_{\pm}$ близко к $-1,7 \frac{RT}{F}$ [5]. Для величины $(\partial\Gamma_K/\partial\Gamma_A)_{a_{\pm}}$, согласно (12), получается значение 0,26. Отсюда следует, что при сдвиге потенциала в положительную сторону вблизи точки нулевого заряда, на каждые 3 аниона, притянутые положительными зарядами поверхности, в поверхностном слое появляется примерно один анион, заряд которого компенсируется зарядом одновременно адсорбированного катиона. З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин [2] приводят значения Γ_K и Γ_A , вычисленные по тем же опытным данным при помощи (3а) и (5). Из этих значений при $c = 10$ и $\Gamma_K = \Gamma_A$ получается $\partial\Gamma_K/\partial\Gamma_A \sim 0,20$. Вычисление Γ_K и Γ_A из электрокапиллярных данных, однако, весьма неточно и значение, полученное при помощи уравнения (12), вероятно, ближе к истинному. Согласно более поздним данным Б. С. Гуренкова [6] в концентрированных растворах HCl $\partial\psi_1/\partial \ln a_{\pm}$ равно $-2RT/F$, откуда $(\partial\Gamma_K/\partial\Gamma_A)_{a_{\pm}} = 0,33$.

ВЫВОДЫ

Показано, что при выборе в качестве электрода сравнения электрода, потенциал которого равен уменьшенному на $\frac{RT}{F} \ln a_{\pm}$ потенциалу электрода, обратимого относительно катиона в том же растворе, и при замене концентраций на средние активности, уравнение, выражающее зависимость пограничного натяжения заряженной поверхности от концентрации раствора при постоянном потенциале в разбавленных растворах электролитов, может быть распространено на растворы любой концентрации. Дано термодинамическое истолкование зависимости определенного из положения максимума электрокапиллярной кривой адсорбционного потенциала на границе ртуть — раствор от логарифма средней активности ионов раствора.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
30. X. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Craxford, O. Gatty, J. Philpot, Phil. Mag., (7), 19, 965, 1935.
2. А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, Журн. физ. химии, 13, 931, 1939.
3. D. Graham, Chem. Rev., 41, 441, 1947.
4. З. А. Иофа, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 18, 268, 1944.
5. Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 20, 679, 1946.
6. Б. С. Гуренков, Журн. физ. химии, 30, 1830, 1956.