

ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ КРИВЫЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ КИСЛОТ

1. ВЫВОД УРАВНЕНИЯ АДсорбЦИИ

А. Фрумкин и Э. Иофа

Для разбавленных растворов кислот величина адсорбции аниона Γ_A' и катиона Γ_H может быть вычислена из величины смещения катодной и анодной ветви электрокапиллярной кривой при изменении состава раствора, причем измерения производятся по отношению к какому-нибудь постоянному вспомогательному электроду (например, каломелевому), по известной формуле¹⁾:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu_{H^+}}\right)_\sigma = \frac{1}{F} \frac{\Gamma_{H^+} + \Gamma_A}{\Gamma_{H^+} - \Gamma_A'} \quad (1)$$

в сочетании с уравнением Липпмана

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}\right)_{\mu_{H^+}} = -\varepsilon = -F(\Gamma_A' - \Gamma_{H^+}), \quad (2)$$

где μ_{H^+} — химический потенциал иона водорода, φ — разность потенциалов электрод — раствор, σ — пограничное натяжение на границе электрод — ртуть.

Уравнение Липпмана сохраняет свою значимость при любых концентрациях, однако, первое уравнение неприменимо к концентрированным растворам, так как в этом случае нельзя определить ни величину φ , ни μ_{H^+} ; первую — из-за невозможности полностью элиминировать диффузионный потенциал между вспомогательным электродом и концентрированным раствором кислоты, а вторую — вследствие невозможности определения индивидуальных коэффициентов активности в крепких растворах. Не представляет труда, однако, вывести формулу, пригодную для любых концентраций кислоты. Для этого электрокапиллярные кривые, по данным которых должно производиться вычисление, должны быть измерены по отношению к обратимому электроду в том же растворе, например водородному, или электроду второго рода (в случае HCl — каломелевому).

Обозначим потенциал, отнесенный к водородному электроду в том же растворе кислоты, через φ_r , через $\Gamma_{Hg_2A_2}$ — адсорбцию ртутной соли, через Γ_{HA} — адсорбцию кислоты, а через $\mu_{Hg_2A_2}$ и μ_{HA} — химические потенциалы этих веществ (где A — анион кислоты), тогда основное уравнение электрокапиллярной кривой примет вид (адсорбция растворителя, т. е. воды, принимается равной нулю):

$$d\sigma = -\Gamma_{Hg_2A_2} d\mu_{Hg_2A_2} - \Gamma_{HA} d\mu_{HA}. \quad (3)$$

¹⁾ См. Фрумкин, „Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы“, 138, 1919; Gouy, Ann. de physique (9), 7, 129, 1917; A. Frumkin, Z. physik. Chem., 103, 55, 1922.

При потенциале обратимого водородного электрода на поверхности ртути соблюдается условие равновесия реакции:



откуда

$$(\mu_{\text{H}_2})_0 + \mu_{\text{Hg}_2\text{A}_2} = 2\mu_{\text{HA}} + \text{const},$$

где $(\mu_{\text{H}_2})_0$ — термодинамический потенциал водорода при атмосферном давлении. Такое же соотношение будет иметь место и при любом другом потенциале, но вместо $(\mu_{\text{H}_2})_0$ в него будет входить значение μ_{H_2} , соответствующее давлению водорода, который мог бы находиться в равновесии с электродом, поляризованным до данного потенциала φ_r :

$$\mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{Hg}_2\text{A}_2} = 2\mu_{\text{HA}} + \text{const}.$$

Так как

$$\varphi_r = \frac{1}{2F} [\mu_{\text{H}_2} - (\mu_{\text{H}_2})_0],$$

то из условия $\varphi_r = \text{const}$ вытекает $\mu_{\text{H}_2} = \text{const}$, поэтому при постоянном φ_r

$$d\mu_{\text{Hg}_2\text{A}_2} = 2d\mu_{\text{HA}}. \quad (4)$$

Подставив (4) в (3), получаем:

$$-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_{\text{HA}}}\right)_{\varphi_r} = 2\Gamma_{\text{Hg}_2\text{A}_2} + \Gamma_{\text{HA}},$$

но $2\Gamma_{\text{Hg}_2\text{A}_2} + \Gamma_{\text{HA}} = \Gamma_{\text{A}'}$, где $\Gamma_{\text{A}'}$ — общая адсорбция аниона, откуда

$$\Gamma_{\text{A}'} = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_{\text{HA}}}\right)_{\varphi_r}. \quad (5)$$

Далее, уравнение Липпмана можно написать в виде:

$$\frac{1}{F} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi_r}\right)_{\mu_{\text{HA}}} = -\frac{\varepsilon}{F} = -(\Gamma_{\text{A}'} - \Gamma_{\text{H}^+}). \quad (2a)$$

Из уравнения (2a) и (5) получаем:

$$\left(\frac{\frac{\partial \varphi_r}{\partial \mu_{\text{HA}}}}{\frac{1}{F}}\right)_{\sigma} = -\frac{\Gamma_{\text{A}'}}{\Gamma_{\text{A}'} - \Gamma_{\text{H}^+}}. \quad (6)$$

По уравнениям (2a) и (6) величины $\Gamma_{\text{A}'}$ и Γ_{H^+} легко могут быть вычислены из электрокапиллярных кривых. Адсорбция анионов может быть вычислена также по формуле (5), — по изменению σ с концентрацией при $\varphi_r = \text{const}$.

Во второй части настоящей работы мы приводим подробный расчет на конкретных примерах.

Для разбавленных растворов

$$d\mu_{\text{HA}} = 2d\mu_{\text{H}^+} \quad \text{и} \quad d\varphi_r = d\varphi - \frac{1}{F} \mu_{\text{H}^+}.$$

Подставляя эти соотношения в уравнение (6), получим:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \mu_{\text{H}^+}}\right)_{\sigma} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu_{\text{H}^+}}\right)_{\sigma} - \frac{1}{2F} = -\frac{1}{F} \frac{\Gamma_{\text{A}'}}{\Gamma_{\text{A}'} - \Gamma_{\text{H}^+}},$$

тождественное уравнению (1).

Заметим еще, что если бы измерения в концентрированных растворах кислот проводились не против водородного, а против электрода второго рода, приготовленного из соли Hg_2A_2 в том же растворе кислоты, вычисление адсорбции удобнее всего было бы вести по уравнению, которое легко получается из уравнения (3)

$$\Gamma_{\text{HA}} = \Gamma_{\text{H}^+} = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_{\text{HA}}} \right) \varphi_{\text{Hg}_2\text{A}_2},$$

где $\varphi_{\text{Hg}_2\text{A}_2}$ — потенциал против электрода второго рода в том же растворе. Действительно, условие $\varphi_{\text{Hg}_2\text{A}_2} = \text{const}$ эквивалентно условию $\mu_{\text{Hg}_2\text{A}_2} = \text{const}$.

Практически в крепких растворах кислот применение водородного электрода является, однако, гораздо более удобным, чем применение электродов второго рода.

Москва
МГУ

Электрохимическая лаборатория

Поступило в редакцию
9 февраля 1939 г.