

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик А. Н. ФРУМКИН

О ПРИМЕНИМОСТИ ФОРМУЛЫ НЕРНСТА К АМФОТЕРНОМУ АДсорбЕНТУ

Рассмотрим вопрос о том, при каких условиях зависимость заряда и потенциала от концентрации иона водорода в случае амфотерного адсорбента непроводника подчиняется той же закономерности, что и для водородного электрода. Вывод этот во многом близок к выводу Линдерштрем-Ланга (1), но отличается от него, как мне кажется, более четкой формулировкой некоторых физических предпосылок. Предположим, что на единице поверхности имеется q нейтральных групп, которые могут присоединять ионы водорода, и q нейтральных групп, которые могут отщеплять эти ионы. В качестве исходного состояния поверхности мы будем рассматривать такое, при котором поверхность совершенно свободна от ионов водорода; в этом случае она несет q отрицательных зарядов; такая поверхность может, очевидно, присоединить $2q$ ионов водорода. Предположим далее, что вероятность присоединения иона водорода к любому из $2q$ участков была бы одинакова, если бы не влияние электрического поля зарядов поверхности, и что последнее можно учесть, если знать величину разности потенциалов между поверхностью и серединой раствора ψ . Тогда для зависимости числа ионов водорода на единице поверхности n от концентрации их в растворе $[H^*]$ мы получаем следующее условие:

$$K_1 [H^*] (2q - n) = K_2 n e^{\frac{\psi}{kT}},$$

откуда:

$$\psi = \frac{kT}{e} \ln \frac{K_1 [H^*] (2q - n)}{K_2 n},$$

где K_1 и K_2 — постоянные, а остальные обозначения имеют обычное значение. Введем теперь $[H^*]_0$ — концентрацию ионов H^* , при которой $n = q$ и $\psi = 0$, т. е. поверхность делается электро-нейтральной (изоионная точка). Тогда $[H^*]_0 = \frac{K_2}{K_1}$ и

$$\psi = \frac{kT}{e} \ln \frac{[H^*]}{[H^*]_0} \frac{2q - n}{n}. \quad (1)$$

Уравнение (1) не может, однако, дать полного решения задачи; для этого нужно еще учесть, какое состояние поверхности мы рассматривали

как исходное. Обозначим через σ свободный заряд единицы поверхности, тогда

$$\sigma = (n - q) e \quad (2)$$

и

$$\psi = \frac{4\pi e \lambda}{D}, \quad (3)$$

где λ — толщина двойного слоя. Если $|\psi| \ll \frac{2kT}{e}$, то величину λ можно, как известно, приравнять толщине дебайевской ионной атмосферы. Для достаточно больших значений $|\psi|$ λ переходит в толщину гельмгольцевского слоя; мы, однако, здесь не будем на этом останавливаться. Из (1) и (2) следует

$$\psi = \frac{kT}{e} \ln \frac{[H^*]}{[H^*]_0} \frac{1 - \frac{\sigma}{q}}{1 + \frac{\sigma}{q}}. \quad (4)$$

Если отношение числа свободных зарядов поверхности $\left| \frac{\sigma}{e} \right|$ к максимально возможному $|q|$ мало, т. е. $\left| \frac{\sigma}{q} \right| \ll 1$, то, как это делает и Линдерштрем-Ланг, мы можем положить

$$\frac{1 - \frac{\sigma}{q}}{1 + \frac{\sigma}{q}} \sim e^{-\frac{2\sigma}{q}}. \quad (5)$$

Тогда

$$\frac{\psi}{kT} + \frac{2\sigma}{q} = \ln \frac{[H^*]}{[H^*]_0}$$

и, принимая во внимание (3),

$$\frac{\sigma}{e} = \frac{1}{2 + \frac{4\pi \lambda e^2}{DqT}} \ln \frac{[H^*]}{[H^*]_0}. \quad (6)$$

Уравнение (6) идентично с уравнением, выведенным Линдерштрем-Лангом. Из приведенного вывода следует, что область его применения ограничивается условием $\left| \frac{\sigma}{q} \right| \ll 1$, т. е.

$$\left| \frac{1}{1 + \frac{4\pi \lambda e^2}{DkT} \times \frac{q}{2}} \ln \frac{[H^*]}{[H^*]_0} \right| \ll 1. \quad (7)$$

Условие (7) будет выполнено в двух случаях, а именно, если

$$\frac{[H^*]}{[H^*]_0} \sim 1$$

или

$$\frac{4\pi \lambda e^2}{DkT} \times \frac{q}{2} \gg 1. \quad (8)$$

В первом случае нельзя говорить об аналогии в поведении нашего адсорбента и проводящего электрода, ибо при $\frac{[H^*]}{[H^*]_0} \sim 1$ логарифмическая зависимость между σ и $\frac{[H^*]}{[H^*]_0}$ может быть с той же точностью замещена пропорциональностью между σ и $\frac{[H^*] - [H^*]_0}{[H^*]_0}$, которая получи-

лась бы и без всякого учета электростатического взаимодействия между адсорбирующими группами, коэффициент же при $\ln \frac{[H^*]}{[H^*]_0}$ в выражении для ψ не равен $\frac{kT}{\varepsilon}$. Во втором случае из (6) и (3) следует

$$\begin{aligned}\sigma &= \frac{DkT}{4\pi\lambda\varepsilon^2} \ln \frac{[H^*]}{[H^*]_0}, \\ \psi &= \frac{kT}{\varepsilon} \ln \frac{[H^*]}{[H^*]_0}.\end{aligned}\quad (9)$$

Из уравнения (9) следует, что разность потенциалов между поверхностью адсорбента и раствором при выполнении условия (8) до тех пор, пока число зарядов мало по сравнению с предельно возможным, действительно выражается через концентрацию так же, как и в случае водородного электрода. Условие (8) может быть записано еще так:

$$\frac{4\pi\lambda\varepsilon q}{D} \gg \frac{2kT}{\varepsilon}, \quad (10)$$

т. е. предельное значение потенциала, которое получилось бы при ионизации всех нейтральных групп, должно быть велико по сравнению с $\frac{2kT}{\varepsilon}$.

Правильность этих выводов зависит, однако, еще от того, насколько действие электрического поля у поверхности адсорбента вообще может быть выражено с помощью некоторого среднего значения разности потенциалов ψ .

При современном состоянии теории двойного слоя уточнение этого условия затруднительно⁽²⁾, однако несомненно, что допущение это тем более законно, чем меньше расстояние между точками на поверхности, в которых могут появляться и исчезать заряды, по сравнению с толщиной двойного слоя. При этом предполагается, что время, в течение которого ион водорода обменивается между адсорбирующим центром и раствором, мало по сравнению со временем релаксации ионной атмосферы, так что свободные заряды можно считать как бы размазанными по всем $2q$ группам. В гельмгольцевском слое при обычных значениях межатомных расстояний и радиусов ионов мы всегда будем иметь как раз обратное соотношение; для диффузного слоя при достаточных разбавлениях, вообще говоря, условие

$$q^{-\frac{1}{2}} \ll \lambda \quad (11)$$

может быть реализовано. Последние соображения очень ограничивают область возможного применения уравнения (9) к амфотерным адсорбентам. Если распределение потенциала вдоль поверхности уже нельзя считать равномерным, то все же при достаточно сильном электростатическом взаимодействии между различными группами получится приближенно логарифмическое соотношение между величиной σ и $\frac{[H^*]}{[H^*]_0}$; коэффициент пропорциональности при $\ln \frac{[H^*]}{[H^*]_0}$, однако, уже будет иметь иное значение. Нужно отметить, наконец, что независимо от электростатического взаимодействия логарифмическая зависимость между σ и $\frac{[H^*]}{[H^*]_0}$, как это следует из теории М. Темкина, может получиться при наличии на поверхности адсорбирующих групп, энергии адсорбции на которых

не одинаковы, а распределены согласно линейному закону в каком-то достаточно широком интервале значений. В этом случае коэффициент перед $\ln \frac{[H^*]}{[H^*]_0}$ в уравнении (9), конечно, также не будет иметь теоретического значения $\frac{kT}{\varepsilon}$.

Выводы. Показано, что разность потенциалов между поверхностью амфотерного непроводящего адсорбента и раствором может быть выражена тем же соотношением, что и для водородного электрода, если число адсорбирующих групп на поверхности достаточно велико. Количественно это требование выражается условиями (10) и (11).

Поступило
4 I 1941

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. R. Laboratoire Carlsberg, 15, № 7 (1924). ² Ср. Есин и Марков, ЖФХ, 13, 318 (1939).