

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик А. Н. ФРУМКИН

**О ЗАВИСИМОСТИ АДсорбЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
ОТ ПОТЕНЦИАЛА И КОНЦЕНТРАЦИИ**

Из термодинамических соображений следует ⁽¹⁾, что пограничное натяжение σ отрицательно заряженной поверхности в присутствии катиона с валентностью n и концентрацией c_{Me} определяется функциональным соотношением

$$\sigma = f \left(\varphi - \frac{RT}{nF} \ln c_{Me} \right), \quad (1)$$

где φ — равновесная разность потенциалов между заряженной фазой и раствором. Вид функции f в рамках чисто термодинамической теории остается неопределенным. При выводе уравнения (1) предполагается, что гиббсовской поверхностной плотностью анионов Γ_A отрицательно заряженной поверхности можно пренебречь по сравнению с поверхностной плотностью катионов Γ_K . Из (1) следует для величины плотности заряда ϵ :

$$\epsilon = - \frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} = f_1 \left(\varphi - \frac{RT}{nF} \ln c_{Me} \right). \quad (2)$$

Уравнение (2) было, повидимому, впервые применено к истолкованию адсорбционных явлений на твердом адсорбенте (водородном угле) в работе Б. П. Брунса и А. Н. Фрумкина ⁽²⁾. Если потенциалопределяющим ионом является ион водорода, то уравнение (2) может быть записано в следующем виде:

$$\epsilon = f_1 \left(\frac{RT}{F} \ln [H^+] - \frac{RT}{nF} \ln c_{Me} \right) = \Phi \left(\frac{[H^+]}{c_{Me}^{1/n}} \right), \quad (3)$$

где f_1 и Φ также обозначают некоторые функциональные зависимости. Если отношение $c_{Me}^{1/n}/[H^+]$ превышает известный предел, величина которого приведена в другой работе, печатающейся в ЖФХ, то обращенную к раствору обкладку двойного слоя можно считать образованной целиком этими катионами. В этом случае величина ϵ/nF с обратным знаком равна адсорбции катиона Γ_K , выраженной в молях на cm^2 , и, следовательно:

$$\Gamma_K = - \frac{1}{nF} \Phi \left(\frac{[H^+]}{c_{Me}^{1/n}} \right), \quad (4)$$

или

$$\Gamma_K = - \frac{1}{nF} f_1 \left(\frac{RT}{F} \ln [H^+] - \frac{RT}{nF} \ln c_{Me} \right) = f_2 \left(pH - \frac{1}{n} pMe \right). \quad (4a)$$

Как следует из вывода, в случае неидеальных растворов концентрации в уравнениях (1) — (4) должны быть заменены на активности. Уравнение (4) может быть получено и не вводя представления о разности потенциалов между обеими фазами. Достаточно предположить,

что процесс адсорбции происходит вследствие вытеснения связанных на поверхности ионов водорода другими катионами, причем каждый катион вытесняет n ионов водорода, чтобы, как было показано автором*, притти, на основе адсорбционного уравнения Гиббса, к функциональным зависимостям (4) или (4а).

Б. П. Никольским и В. И. Парамоновой⁽³⁾ было показано, что уравнение (4) может быть выведено для обмена двух ионов, независимо от предположений о механизме обмена.

Для того чтобы из (4) и (4а) получить практически используемое адсорбционное уравнение, необходимо сделать какое-либо допущение о виде функций Φ или f_2 . Е. Н. Гапон⁽⁴⁾ предположил, что функция f_2 является линейной, что приводит к уравнению

$$\Gamma_K = \alpha + \beta p H - \gamma p Me, \quad (5)$$

где $\gamma = \frac{1}{n} \beta$. Уравнение (5) было впервые найдено опытным путем Гортиковым в лаборатории Б. П. Никольского; соотношение $\gamma = \frac{1}{n} \beta$ было указано Гапоном⁽⁵⁾ и термодинамически обосновано им⁽⁴⁾ с помощью упомянутого выше данного автором вывода. При постоянной концентрации катионов металла уравнение (5) превращается в

$$\Gamma_K = \alpha + \beta p H, \quad (6)$$

выведенное Ланге и Бергером⁽⁶⁾ для случая потенциалоопределяющей адсорбции из предположения о постоянстве емкости двойного слоя C . Действительно, в этом случае, если отсчитывать потенциал от точки нулевого заряда, имеет место эквивалентное уравнению (6) соотношение

$$\varepsilon = C\varphi. \quad (7)$$

При таком выводе уравнения (6) делается, однако, непонятным физический смысл уравнения (5). Действительно, если постоянство емкости эквивалентно допущению о постоянстве емкости двойного слоя, то присутствие члена $\gamma p Me$ в этом уравнении, казалось бы, противоречит такому допущению. Повидимому, именно это кажущееся противоречие привело к новому варианту⁽⁷⁾ вывода уравнения (5), в котором, однако, делается допущение, несовместимое с термодинамикой. Покажем, что представление о двойном слое в действительности, однако, приводит в общем случае, т. е. при учете влияния изменения концентрации раствора, не к (6), а к (5).

В основе вывода уравнения (6) лежит, как уже было указано, предположение о постоянстве емкости двойного слоя. Предположение это может служить допустимым приближением при изменении потенциала в некоторых пределах для раствора определенной концентрации и в этих пределах уравнение (6) хорошо оправдывается на опыте. Допущение о независимости полной двойнослойной емкости от концентрации, однако, несовместимо с наличием теплового движения в двойном слое. Постоянную емкость k имеет только часть двойного слоя, лежащая между поверхностью металла и плоскостью, в которой расположены центры ионов, находящиеся на минимально возможном расстоянии от металла. Расстояние это определяется величиной их радиуса, если пренебречь возможной деформацией ионов. Поэтому в (7) должна входить не полная разность потенциа-

* Этот вывод приводится в статьях Б. П. Никольского и В. И. Парамоновой⁽³⁾ и Е. Н. Гапона⁽⁴⁾.

лов φ , а падение потенциала $\varphi - \psi_1$, где ψ_1 — потенциал на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности металла:

$$\varepsilon = k(\varphi - \psi_1). \quad (8)$$

Уравнение (8) было предложено Штерном⁽⁸⁾. Нетрудно показать, что в присутствии постороннего катиона, если концентрация его не слишком низка (см. ниже),

$$\psi_1 = \text{const} + \frac{RT}{nF} \ln c_{\text{Me}}. \quad (9)$$

Полагая, как и прежде, $\varepsilon = -n\Gamma_K F$, получаем для случая, когда потенциалопределяющим ионом является ион водорода, из (8) и (9) тождественное с уравнением (5) соотношение

$$\Gamma_K = -\frac{\varepsilon}{nF} = \frac{k}{nF} \left(-\frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{RT}{nF} \ln c_{\text{Me}} \right). \quad (10)$$

Рассмотрим теперь подробнее взаимоотношения между выводами из теории двойного слоя и уравнения (4), что позволит также оценить степень погрешности в уравнении (10). Мы используем для этой цели теорию Штерна в упрощенной форме, а именно, принимая, что в обращенной к раствору обкладке двойного слоя все ионы находятся в диффузной его части. Все выводы остались бы, впрочем, в силе и при раздельном учете заряда „гельмгольцевской“ обкладки, и мы опускаем здесь соответствующий член только для того, чтобы сделать формулы менее громоздкими. Мы примем также, что концентрация ионов H^+ в поверхностном слое мала по сравнению с концентрацией катионов Me^{n+} . Условие, при выполнении которого это предположение допустимо, будет разобрано в другой работе. Предположим, наконец, что концентрацией анионов в поверхностном слое можно пренебречь. Для этого необходимо, чтобы выполнялось неравенство $-\psi_1 > RT/F$. При этих условиях уравнения теории Штерна превращаются в

$$\Gamma_K nF = -\varepsilon = -k(\varphi - \psi_1) = \sqrt{\frac{RTD}{2\pi}} (c_{\text{Me}} e^{-n\psi_1 F/RT})^{1/2}. \quad (11)$$

Выражение в правой части (11) дает величину заряда диффузной обкладки двойного слоя; концентрация c_{Me} выражена в молях на см^3 .

Уравнение (11) может быть представлено в следующем виде:

$$\begin{aligned} \Gamma_K nF &= -k \left[\left(\varphi - \frac{RT}{nF} \ln c_{\text{Me}} \right) - \left(\psi_1 - \frac{RT}{nF} \ln c_{\text{Me}} \right) \right] = \\ &= \sqrt{\frac{RTD}{2\pi}} \left[\exp \left\{ -\frac{nF}{RT} \left(\psi_1 - \frac{RT}{nF} \ln c_{\text{Me}} \right) \right\} \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (12)$$

Из (12) следует, что

$$\psi_1 - \frac{RT}{nF} \ln c_{\text{Me}} = \Phi_1 \left(\varphi - \frac{RT}{nF} \ln c_{\text{Me}} \right), \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_K &= -\frac{1}{nF} \left[k \left(\varphi - \frac{RT}{nF} \ln c_{\text{Me}} \right) - k\Phi_1 \left(\varphi - \frac{RT}{nF} \ln c_{\text{Me}} \right) \right] = \\ &= -\frac{1}{nF} f_1 \left(\varphi - \frac{RT}{nF} \ln c_{\text{Me}} \right), \end{aligned}$$

т. е. условие (4а). Таким образом, уравнения двойного слоя, как следовало ожидать, удовлетворяют выведенной термодинамической функциональной зависимости*. В первом приближении, принимая во внимание, что согласно (11)

$$\psi_1 - \frac{RT}{nF} \ln c_{Me} = -\frac{2RT}{nF} \ln(-\varepsilon) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{RTD}{2\pi} \quad (14)$$

и что интервал изменений ε , если мы не подходим слишком близко к точке нулевого заряда, мал по сравнению с интервалом изменений c_{Me} , можно положить в уравнении (13) $\Phi_1 = \text{const}$. Мы получаем таким образом из (14) уравнение (9), которое приводит к (10). Более точное соотношение получим, подставляя в (8) выражение для ψ_1 из (14):

$$\varepsilon = k \left(\varphi - \frac{RT}{nF} \ln c_{Me} \right) + \frac{2RTk}{nF} \ln(-\varepsilon) + \text{const}. \quad (15)$$

Если заменить в правой части уравнения (15) ε приближенным выражением из (10), получаем, наконец,

$$\varepsilon = k \left(\varphi - \frac{RT}{nF} \ln c_{Me} \right) + \frac{2RTk}{nF} \ln \left(\varphi - \frac{RT}{nF} \ln c_{Me} \right) + \text{const}, \quad (16)$$

что позволяет оценить степень погрешности уравнения (10). Если принять $n = 2$, то при изменении выражения в скобках от 0,2 до 1 первый член в правой части уравнения (16) меняется на 0,8 k , в то время как изменение второго члена составляет лишь 0,04 k . Заметим еще, что так как уравнения (10) и (16) сохраняют свою силу лишь при достаточно больших по абсолютному значению отрицательных ε , то в них нельзя найти точного значения потенциала нулевой точки адсорбирующей поверхности.

Целью настоящей заметки было показать, что теория двойного слоя для случая потенциалопределяющей адсорбции катионов на адсорбенте с однородной поверхностью приводит в общем случае к уравнению (5) Гортикова—Гапона, а не к уравнению (6). Обратный вывод о том, что во всех случаях, когда на опыте при адсорбции электролита выполняются соотношения типа (5), мы имеем дело с потенциалопределяющей адсорбцией, был бы, однако, неправилен. В частности, линейная зависимость между поглощенным количеством и логарифмом концентрации может наблюдаться при сорбционных процессах, сопровождающихся проникновением поглощаемого вещества в решетку твердой фазы. Примером может служить β -фаза системы палладий—водород. Если такой сорбционный процесс сопровождается вытеснением ионов водорода другими катионами, то зависимость поглощенного количества от состава раствора выразится уравнением (5). Возможно, что применимость уравнения (5) к сорбции катионов пермутитами нужно истолковывать именно таким путем.

Поступило
12 XI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Фрумкин, Phil. Mag., 40, 378 (1920). ² Б. П. Брунс и А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 1, 219 (1930). ³ Б. П. Никольский и В. И. Парамонова, Усп. хим., 8, 1535 (1939). ⁴ Е. Н. Гапон, ЖФХ, 15, 665 (1941). ⁵ Е. Н. Гапон, Физико-химические исследования почв и удобрений, ч. 2, 83. Изд. ВУАА, Л., 1938. ⁶ E. Lange u. R. Berger, Zs. Elektrochem., 36, 171 (1930); Zs. phys. Chem. (A), 147, 470 (1930). ⁷ Е. Н. Гапон, Колл. журн., 9, 29 (1947); ЖФХ, 20, 297 (1946). ⁸ O. Stern, Zs. Elektrochem., 30, 508 (1924).

* Приведенный здесь вывод основан, как указано, на допущениях о малости поверхностных плотностей аниона и иона водорода по сравнению с поверхностной плотностью n -валентного катиона. Первое из этих допущений необходимо, как видно из рассмотрения термодинамического вывода уравнения (2). Напротив, второе допущение сделано, как легко показать, служит лишь для упрощения доказательства. Термодинамический критерий (4) выполняется и при наличии ионов H^+ в двойном слое.