

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛАТИНОВОГО ВОДОРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА

О. А. Петрий, Р. В. Марвет, А. Н. Фрумкин

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

В работе [1] на основе применения термодинамики Гиббса к платиновому водородному электроду [2] было получено уравнение (1)

$$\left(\frac{\partial \Gamma_{H^+}}{\partial \varphi_r}\right)_{\mu_{H^+}, \mu_s} = \left(\frac{\partial \Gamma_H}{\partial \varphi_r}\right)_{\mu_{H^+}, \mu_s} \left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \mu_{H^+}}\right)_{\Gamma_H, \mu_s}, \quad (1)$$

где Γ_H и Γ_{H^+} — поверхностные плотности водорода и ионов водорода, φ_r — потенциал по отношению к обратимому водородному электроду в том же растворе, μ_{H^+} и μ_s — химические потенциалы ионов водорода и электролита фона. Величины Γ и μ — выражены в электрических единицах. В настоящем сообщении излагаются результаты экспериментальной проверки уравнения (1).

Опыты проводились на платинированных платиновых электродах при комнатной температуре $20 \pm 1^\circ \text{C}$. Приготовление электродов подробно описано в [3]. Видимая поверхность электродов составляла 20 и 80 см², количество платины, приходящееся на 1 см² поверхности, ~ 5—10 мг. Истинная поверхность электродов определялась из длины водородного участка кривой заряжения в растворе 1 N KCl + +0,1 N HCl в предположении, что количество адсорбированного водорода при $\varphi_r = 0$ составляет 210 мккул/см² [4]. Она равнялась 0,66 м² для первого электрода и 9,8—6,3 м² для второго. Растворы очищались от растворенного кислорода с помощью гелия спектральной чистоты.

Проверка уравнения (1) была выполнена для раствора состава 1 N KCl + 0,01 N HCl. Величины $(\partial \Gamma_H / \partial \varphi_r)_{\mu_{H^+}, \mu_s}$ были получены из наклона кривой заряжения Pt / Pt-электрода в указанном растворе. Плотность тока при снятии кривой заряжения составляла 50 мка/см² видимой поверхности. Производная $(\partial \varphi_r / \partial \mu_{H^+})_{\Gamma_H, \mu_s}$ определялась из изменения потенциала электрода при изменении $[H^+]$ в изоэлектрических условиях, т. е. при постоянном Γ_H [5, 1].

Применявшаяся для этих опытов ячейка была сконструирована таким образом, что можно было проводить независимо смену раствора электролита в помещении рабочего электрода, электрода сравнения и соединяющем их мостике. Изменения φ_r наблюдались при замене раствора 0,001 N HCl + 1,009 N KCl на раствор 0,1 N HCl + +0,91 N KCl. При $\varphi_r > 300$ мв, когда $\Delta \varphi_r$ становились значительными, для повышения точности определения $(\partial \varphi_r / \partial \mu_{H^+})_{\Gamma_H, \mu_s}$ измерения проводились при изменении рН раствора в более узком интервале: раствор 0,005 N HCl + 1,005 N KCl заменялся на раствор 0,02 N HCl + 0,99 N KCl. В разбавленных растворах кислоты изменения рН при контакте с большим платинированным электродом могут быть значительными вследствие протекания реакции ионизации адсорбированного водорода или разряда ионов водорода. Поэтому перед проведением измерений после стабилизации потенциала при заданном значении проводилась пятикратная смена раствора электролита в помещении рабочего электрода и лишь затем раствор заменялся на более кислый.

Как показали холостые опыты, при смене одной порции электролита на идентичную ей другую, потенциал платинового электрода, предварительно поляризованного до $\varphi_r > 120$ —130 мв, смещался не более, чем на 0,2—0,3 мв. Аналогичная смена раствора при более низких φ_r приводила к более существенному изменению потенциала, тем больше, чем ниже φ_r . Это связано с наличием в сменяемой порции растворенного водорода в заметных количествах, находящегося в равновесии с адсорбированным водородом.

дом *, а также с возможным переходом водорода в газовую фазу при смене электролита. Поэтому для соблюдения изoeлектрических условий проведения опыта при низких φ_r изменение $[H^+]$ проводилось путем добавления рассчитанного количества концентрированного раствора $HCl + 1N KCl$ к раствору, омывающему рабочий электрод. Подобная операция при наименьшем значении φ_r , при котором производились измерения ($\sim 0,025$ в), в холостых опытах давала смещение потенциала в анодную сторону не более, чем на 1—2 мв. Эта величина вычиталась из наблюдаемого при изменении рН раствора $\Delta\varphi_r$, которое при φ_r вблизи 25 мв составляло $\sim 7-9$ мв. Уже при $\varphi_r = 40$ мв смещение потенциала в холостом опыте при указанной операции было практически близко к нулю.

Из полученных описанными выше способами $(\partial G_H / \partial \varphi_r)_{\mu_{H^+}, \mu_s}$ и $(\partial \varphi_r / \partial \mu_{H^+})_{G_H, \mu_s}$ по уравнению (1) была рассчитана зависимость $(\partial G_{H^+} / \partial \varphi_r)_{\mu_{H^+}, \mu_s}$ от φ_r . Так как прямое экспериментальное определение $(\partial G_{H^+} / \partial \varphi_r)_{\mu_{H^+}, \mu_s}$ с высокой точностью затруднительно, путем интегрирования $(\partial G_{H^+} / \partial \varphi_r)_{\mu_{H^+}, \mu_s}$, φ_r -кривой была найдена зависимость G_{H^+} от φ_r , которая и была сопоставлена с полученной на опыте. Теоретическое значение G_{H^+} при обратимом водородном потенциале определялось прямолинейной экстраполяцией рассчитанной G_{H^+} , φ_r -кривой от $\varphi_r = 0,025$ до $\varphi_r = 0$. В качестве константы интегрирования использовалось найденное прямыми адсорбционными измерениями значение G_{H^+} , соответствующее $\varphi_r = 0$.

Для этого тщательно отмытый бидистиллатом, высушенный на воздухе и насыщенный водородом Pt/Pt-электрод вводился в контакт с раствором 1 N KCl + 0,01 N HCl, насыщенным водородом под атмосферным давлением, и фиксировалось изменение состава раствора, вызванное образованием двойного электрического слоя [7]. Экспериментальные значения G_{H^+} при других потенциалах также определялись по изменению кислотности раствора с помощью несколько видоизмененной методики, ранее предложенной в работе [7], которая заключалась в следующем. Электрод (80 см^2) в исследуемом растворе поляризовался до желаемого потенциала. Так как при этом происходило изменение состава раствора из-за явлений переноса и изменения заряда поверхности, то после стабилизации потенциала при разомкнутой цепи проводилась многократная смена раствора в рабочей части ячейки на раствор 1 N KCl + 0,01 N HCl. Затем электрод насыщался водородом и находилось подкисление раствора, обусловленное разницей заряда поверхности при исходном φ_r и $\varphi_r = 0$. Изменение кислотности определялось титрованием кипящего раствора гидроокисью бария с крезолротом в качестве индикатора (метод 1) либо, когда эффекты были значительными, по разнице обратимых водородных потенциалов рабочего электрода и электрода сравнения (метод 2) **. Значения G_{H^+} рассчитывались на единицу истинной поверхности электрода. Так как в ходе работы поверхность электрода несколько сокращалась вследствие рекристаллизации, для расчета G_{H^+} кривая заряжения измерялась периодически, причем предполагалось, что изменение G_{H^+} происходит пропорционально сокращению водородного участка кривой заряжения. Точность определения G_{H^+} составляла $\pm 2 \text{ мккул / см}^2$.

На рис. 1 приведена зависимость $(\partial \varphi / \partial \mu_{H^+})_{G_H, \mu_s}$ от φ_r . Величина $(\partial \varphi / \partial \mu_{H^+})_{G_H, \mu_s}$ связана с определяемой на опыте $(\partial \varphi_r / \partial \mu_{H^+})_{G_H, \mu_s}$ уравнением (2):

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu_{H^+}} \right)_{G_H, \mu_s} = \left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \mu_{H^+}} \right)_{G_H, \mu_s} + 1, \quad (2)$$

* В работе [6] рассмотрен вопрос о влиянии растворенного в растворе и металле водорода на результаты измерений. Присутствие растворенного водорода не оказывает влияния на результаты проверки уравнения (1), если только будет соблюдено сохранение равновесия между растворенным и адсорбированным водородом при всех изменениях состояния системы, что однако в некоторых случаях трудно осуществимо на практике. В частности, расчет показывает, что количество растворенного в электролите водорода при $\varphi_r = 30$ мв в наших опытах составляло $\sim 10\%$ от количества адсорбированного, так что приходилось соблюдать предосторожности для сохранения условий изoeлектричности системы при низких φ_r .

** Применение метода 2 требует строгого соблюдения равенства температур растворов для рабочего электрода и электрода сравнения.

где φ — потенциал по отношению к нормальному водородному электроду. Зависимость $(\partial \Gamma_{H^+} / \partial \varphi_r)_{\mu_{H^+}, \mu_s}$ от φ_r , рассчитанная по уравнению (1), показана на рис. 2. На рис. 3 вычисленная Γ_{H^+} , φ_r -кривая сопоставлена с опытной.

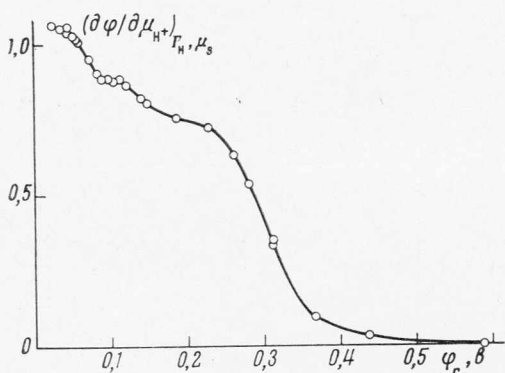


Рис. 1

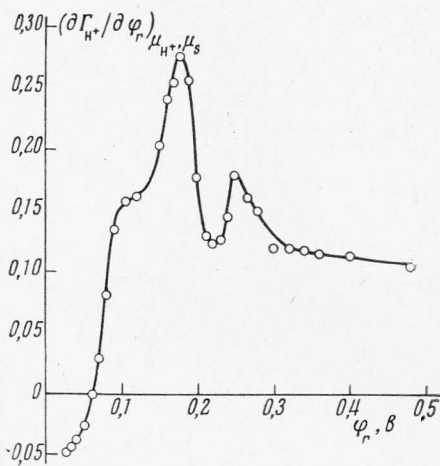


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $(\partial \varphi / \partial \mu_{H^+})_{\Gamma_{H^+}, \mu_s}$ от φ_r для платинированного электрода

Рис. 2. Зависимость $(\partial \Gamma_{H^+} / \partial \varphi_r)_{\mu_{H^+}, \mu_s}$ от φ_r , рассчитанная по уравнению (1).

На этом рисунке Γ_{H^+} дано в кулонах на весь электрод.

Как видно из рис. 1, $(\partial \varphi / \partial \mu_{H^+})_{\Gamma_{H^+}, \mu_s}$ при малых значениях φ_r близко к единице, иначе говоря, зависимость потенциала от рН близка к той, которая имеет место в случае электрода, находящегося в равновесии с газобразным водородом при постоянном давлении. Это обусловлено, как следует из уравнения (1) и аналогичного ему уравнения (8) работы [1], не

характером зависимости количества адсорбированного на электроде водорода A_H от φ_r , например, значительным заполнением поверхности $H_{адс}$ при малых φ_r , а тем обстоятельством, что при этих потенциалах Γ_{H^+} лишь мало изменяется с φ_r . При возрастании φ_r величина $(\partial \varphi / \partial \mu_{H^+})_{\Gamma_{H^+}, \mu_s}$ снижается и при $\varphi_r \sim 0,5$ в обращается в нуль, т. е. электрод перестает функционировать как водородный, что является естественным следствием обращения в нуль величины A_H . Согласно рис. 1, покрытие поверхности платины адсорбированным водородом в растворе 1 N KCl + 0,1 N HCl близко к нулю при $\varphi_r \sim 450-500$ мв.

Как видно из рис. 3, вычисленные значения Γ_{H^+} совпадают с опытными при φ_r , не превышающих 0,4 в, в пределах точности измерений Γ_{H^+} и, что

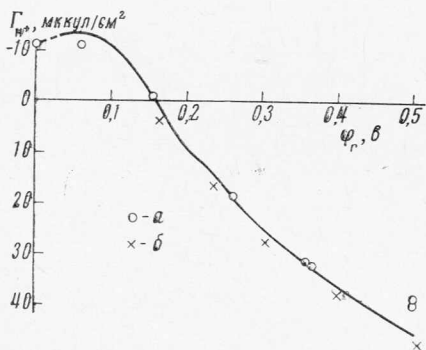


Рис. 3. Сопоставление теоретически рассчитанной зависимости Γ_{H^+} от φ_r и экспериментальных значений Γ_{H^+} для раствора 1 N KCl + 0,01 N HCl, определенных различными методами: а — метод 1, б — метод 2

особенно существенно, вычисленная кривая пересекает ось абсцисс при том же значении φ_r , что и опытная. Это подтверждает законность трактовки поверхности Pt / Pt-электрода как равновесной системы, состояние которой при постоянном μ_s определяется независимыми переменными μ_H и μ_{H^+} , а также правильность опытного определения точки нулевого заряда $\varphi_{\epsilon=0}$ [2, 7]. Последняя в случае изученной нами системы лежит при

$\varphi_r = 0,16$ в, т. е. $\varphi_{\varepsilon=0} = 0,04$ в. Потенциал, при котором в исследуемом растворе $\Gamma_H = 0$, может быть определен, как это изложено в [2], из пересечения кривой заряжения с вертикальной линией $A_H = 0$. Такое построение выполнено на рис. 4 и показывает, что Γ_H обращается в нуль при $\varphi_r \sim 0,25$ в, т. е. $\varphi \sim 0,14$ в.

Представляет интерес то обстоятельство, что при $\varphi_r < 0,06$ в величина $(\partial\varphi / \partial\mu_{H^+})_{\Gamma_H, \mu_s}$ превышает единицу, т. е. $(\partial\varphi_r / \partial\mu_{H^+})_{\Gamma_H, \mu_s}$ положительно.

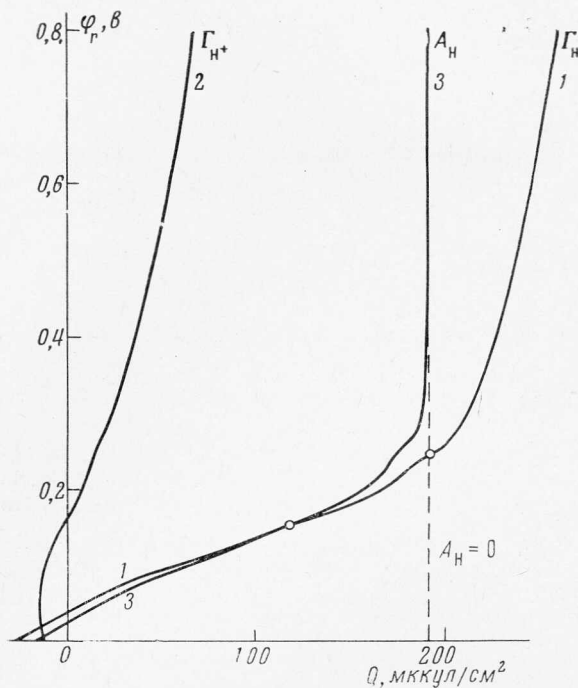


Рис. 4. Кривая заряжения (1), адсорбционная кривая (2) и зависимость A_H от φ_r (3) для раствора 1 N KCl + 0,01 N HCl

Последнее, согласно уравнению (1), возможно лишь при $(\partial\Gamma_{H^+} / \partial\varphi_r)_{\mu_{H^+}, \mu_s} < 0$, иначе говоря, на кривой зависимости Γ_{H^+} от φ_r должен быть минимум. Такая возможность не была предусмотрена в [1]. Точность опытного определения величины Γ_{H^+} , достигнутая в настоящей работе, не позволяет решить вопрос о реальности этого эффекта*. При $\varphi_r = 0,5$ в наблюдается некоторое расхождение между опытными и вычисленными значениями Γ_{H^+} . Возможно, что при этом φ_r предположение об обратимости уже не оправдывается полностью. Однако этот вопрос требует дополнительного исследования.

Поступила
2 июля 1966 г.

* По сообщению Н. А. Балашовой, в ряде опытов по определению зависимости адсорбции катионов Gs^+ щелочных металлов на платине от φ_r методом меченых атомов в водородной области наблюдался слабо выраженный максимум Gs^+ чему соответствует минимум Γ_{H^+} . Так как этот эффект лежал на пределе точности измерения, он не был учтен при построении кривых, выражающих зависимость адсорбции от потенциала.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Электрохимия, 2, 387 (1966).
 2. А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, Сер. хим., 773 (1936); *Acta physicochimica URSS*, 5, 819 (1936).
 3. Р. В. Марвет, О. А. Петрий, Электрохимия, 1, 1225 (1966).
 4. А. Н. Фрумкин, *Advances in Electrochemistry and Electrochem Engineering*, R. Delahay ed., Interscience, N. Y.
 5. Е. Пономаренко, А. Н. Фрумкин, Р. Х. Бурштейн, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1549 (1963).
 6. А. Фрумкин, О. Петрий, Р. Марвет, *J. Electroanalyt. Chem.*, (1966).
 7. А. Шлыгин, А. Фрумкин, В. Медведовский, *Acta physicochimica URSS*, 4, 911 (1936).
-