

К ВОПРОСУ О ПРИМЕНИМОСТИ ТЕОРИИ ГУИ — ЧАПМЕНА К ДИФФУЗНОМУ СЛОЮ В СЛУЧАЕ ГАЛЛИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА

А. Н. Фрумкин, Н. Б. Григорьев

Институт электрохимии Академии наук СССР, Москва

В предыдущем сообщении [1] нами была предпринята попытка проверить применимость представлений Грэма [2] о независимости емкости плотного слоя от концентрации неадсорбирующегося электролита для разбавленных растворов $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$ на галлии. Выбор данной системы был обусловлен тем, что анион ClO_4^- не адсорбируется специфически на границе галлий — электролит. Однако сравнение рассчитанных и экспериментальных C, q -кривых (C — дифференциальная емкость, q — заряд электрода) показало некоторое расхождение между ними, которое было объяснено на основании предположения об изменении емкости плотного слоя на галлии, вызванном нарушением структуры адсорбционного слоя воды анионами ClO_4^- .

Интересно было проверить теорию Гуи — Чапмена по методу, предложенному Парсонсом [3]. Этот автор применил уравнение

$$1/C = 1/C_{\Gamma} + 1/C_{\text{Д}}, \quad (1)$$

где C — экспериментально измеренная емкость, C_{Γ} — емкость плотного слоя и $C_{\text{д}}$ — емкость диффузного слоя, рассчитанная по теории Гуи — Чапмена. Для $C_{\text{д}}$, согласно [4], было написано:

$$C_{\text{д}} = 19,49\sqrt{137c + q^2} \quad (2)$$

(c — концентрация электролита). Парсонс графически представил зависимость $1/C$ от $1/C_{\text{д}}$. Прямая линия с единичным наклоном должна получаться для любого заряда электрода, вне зависимости от концентрации в предположении, что специфическая адсорбция отсутствует. Отрезок на оси ординат равен $1/C_{\Gamma}$. В случае ртутного электрода это соотношение действительно выполняется.

На рис. 1 представлены зависимости $1/C - 1/C_{\text{д}}$ для галлия: 1 — прямая, рассчитанная при условии, что $C_{\text{д}}$ определяется по уравнению

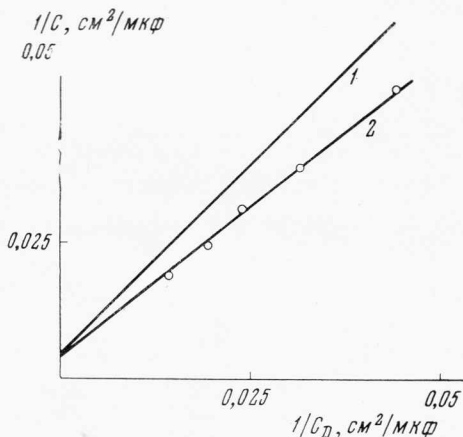


Рис. 1 Зависимости $1/C - 1/C_{\text{д}}$: 1 — расчет при условии $C_{\text{д}} = 77,8$ и $C_{\text{д}}$ определяется из уравнения (2); 2 — экспериментальные значения (точки) для системы $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$

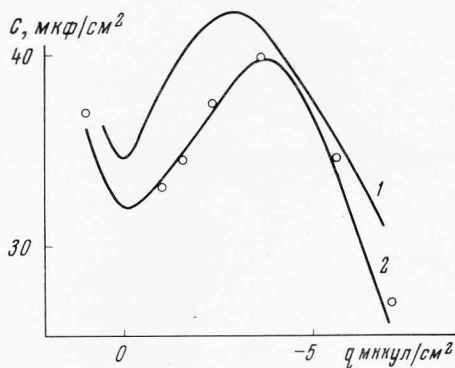


Рис. 2. C, q -кривые для $0,035 N$ раствора: 1 — $C_{\text{д}}$ определено по уравнению (2); 2 — $C_{\text{д}}$ рассчитано с учетом $D = 120$. Точки — экспериментальные значения емкостей

(2) и $C_{\Gamma} = 77,8 \text{ мкф/см}^2$, 2 — экспериментальные значения емкости на галлии для системы $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$. Как видно из рис. 1, экспериментальные значения $1/C$ удовлетворительно укладываются на прямую линию. Однако наклон прямой несколько отличается от единичного. Чтобы совместить данные прямые, необходимо, чтобы емкость диффузного слоя для всех концентраций на галлии была больше рассчитанной по теории Гуи-Чапмена. Единственным параметром, который может быть ответственным за это, является диэлектрическая проницаемость в диффузном слое ($C_{\text{д}}$ пропорциональна $D^{1/2}$ и D предполагается равной объемному значению).

В данном случае вычисленное значение D оказалось равным 120, т. е. в 1,5 раза больше, чем в объеме раствора. На рис. 2 приведены рассчитанные по методу Грама [2] C, q -кривые для $0,035 N$ раствора. В первом случае (кривая 1) $C_{\text{д}}$ рассчитывалась по уравнению (2). Емкость диффузного слоя в случае кривой 2 рассчитывалась с учетом полученного значения $D = 120$. C_{Γ} находилась из экспериментальных значений емкости в $0,1 N \text{ NaClO}_4$. Из рис. 2 видно, что точки, соответствующие экспериментальным величинам емкостей для раствора $0,01 N \text{ HClO}_4 + 0,025 N \text{ NaClO}_4$ удовлетворительно укладываются на кривую 2, т. е. в данной области зарядов поверхности D в диффузном слое сохраняет свое постоянное значение, равное 120.

Полученному результату в настоящее время нельзя дать какое-либо достаточно определенное толкование, однако это в некоторой степени согласуется с представлением о распространении влияния гидрофильной

твердой поверхности на расстояния, превышающие монослой молекул воды, неоднократно высказывавшимся в литературе Б. В. Дерягиным.

Нужно отметить, что интервал изменения концентраций был довольно узок (от 0,01 до 0,1), что соответствовало изменению толщины диффузного слоя лишь в 3,17 раза. К сожалению, вследствие экспериментальных затруднений невозможно было расширить этот интервал в сторону больших разбавлений, при которых эффект влияния металла на молекулы воды в диффузном слое должен был бы быть значительно ослабленным.

Поступила
18 октября 1967 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Н. Б. Григорьев, И. А. Багоцкая, Электрохимия, 2, 329 (1966).
2. D. C. Grahame, Chem. Rev., 41, 441 (1947).
3. R. Parsons, F. G. R. Zobel, J. Electroanalyt. Chem., 9, 333 (1965).
4. M. A. V. Devanathan, Trans. Faraday Soc., 50, 373 (1954).