

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРАХ КИСЛОТ БЕЗ ДОБАВКИ ИНДИФФЕРЕНТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, В. В. Тополев

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Адсорбционные свойства Pt/Pt-электрода в растворах кислот без добавки индифферентного электролита впервые были изучены в [1] методом адсорбционных кривых. В дальнейшем [2, 3] были рассмотрены некоторые термодинамические соотношения, описывающие поведение Pt-электрода в рассматриваемых условиях, и проведена проверка этих соотношений для системы Pt/Pt-электрод в 0,01 N HCl. В настоящей работе изучено адсорбционное поведение Pt/Pt-электрода в 0,01 N HBr и 0,01 N H₂SO₄.

Выражение для полного дифференциала свободной поверхностной энергии σ в случае водородного электрода в растворе кислоты H_nA имеет вид ($\Gamma_{H_2O} = 0$):

$$d\sigma = -Q d\varphi_r - \Gamma_{H_nA} d\mu_{H_nA}, \quad (1)$$

где Q — полный заряд поверхности [2, 3]; Γ_{H_nA} и μ_{H_nA} — поверхностная плотность и химический потенциал кислоты в электрических единицах; φ_r — потенциал, отнесенный к обратимому водородному электроду в том же растворе. Из (1) следует:

$$(\partial Q / \partial \mu_{H_nA})_{\varphi_r} = (\partial \Gamma_{H_nA} / \partial \varphi_r)_{\mu_{H_nA}}, \quad (2)$$

$$(\partial \varphi_r / \partial \mu_{H_nA})_Q = -(\partial \Gamma_{H_nA} / \partial \varphi_r)_{\mu_{H_nA}} : (\partial Q / \partial \varphi_r)_{\mu_{H_nA}}, \quad (3)$$

$$(\partial \varphi_r / \partial \mu_{H_nA})_{\Gamma_{H_nA}} = -(\partial \Gamma_{H_nA} / \partial \mu_{H_nA})_{\varphi_r} : (\partial Q / \partial \mu_{H_nA})_{\varphi_r}, \quad (4)$$

$$(\partial \Gamma_{H_nA} / \partial \varphi_r)_Q = (\partial Q / \partial \mu_{H_nA})_{\Gamma_{H_nA}}. \quad (5)$$

Выражение (3) в случае кислоты HA можно представить в виде:

$$(\partial \varphi_r / \partial \mu_{HA}^{\pm})_Q = -2(\partial \Gamma_{HA} / \partial \varphi_r)_{\mu_{HA}^{\pm}} : (\partial Q / \partial \varphi_r)_{\mu_{HA}^{\pm}}, \quad (6)$$

а в случае кислоты H₂A в виде:

$$(\partial \varphi_r / \partial \mu_{H_2A}^{\pm})_Q = -3(\partial \Gamma_{H_2A} / \partial \varphi_r)_{\mu_{H_2A}^{\pm}} : (\partial Q / \partial \varphi_r)_{\mu_{H_2A}^{\pm}}, \quad (7)$$

где $\mu_{HA}^{\pm}$ и $\mu_{H_2A}^{\pm}$ — средние химические потенциалы ионов кислоты ($d\mu_{HA} = 2d\mu_{HA}^{\pm}$ и $d\mu_{H_2A} = 3d\mu_{H_2A}^{\pm}$) [3].

Согласно [3], при отнесении потенциала электрода к постоянному электроду сравнения из (6) и (7) получаются уравнения:

$$(\partial \varphi / \partial \mu_{HA}^{\pm})_Q = 1 - 2(\partial \Gamma_{HA} / \partial \varphi)_{\mu_{HA}^{\pm}} : (\partial Q / \partial \varphi)_{\mu_{HA}^{\pm}}, \quad (8)$$

$$(\partial \varphi / \partial \mu_{H_2A}^{\pm})_Q = 1 - 3(\partial \Gamma_{H_2A} / \partial \varphi)_{\mu_{H_2A}^{\pm}} : (\partial Q / \partial \varphi)_{\mu_{H_2A}^{\pm}}, \quad (9)$$

где φ — потенциал, отнесенный к постоянному электроду сравнения. Так как $\Gamma_{HA} = \Gamma_{H^+} = \Gamma_{A^-}$ и $\Gamma_{H_2A} = 1/2\Gamma_{H^+} = 1/2\Gamma_{A^{2-}}$ *, то

* Если величины Γ выражать не в электрических единицах, а в молях, то $\Gamma_{H_2A} = \Gamma_{A^{2-}} = 1/2\Gamma_{H^+}$.

$$(\partial\varphi/\partial\mu_{\text{H}^+}^\pm)_Q = 1 - 2(\partial\Gamma_{\text{H}^+}/\partial\varphi)_{\mu_{\text{H}^+}^\pm} : (\partial Q/\partial\varphi)_{\mu_{\text{H}^+}^\pm}, \quad (10)$$

$$(\partial\varphi/\partial\mu_{\text{H}_2\text{A}}^\pm)_Q = 1 - \frac{3}{2}(\partial\Gamma_{\text{H}^+}/\partial\varphi)_{\mu_{\text{H}_2\text{A}}^\pm} : (\partial Q/\partial\varphi)_{\mu_{\text{H}_2\text{A}}^\pm}. \quad (11)$$

В отличие от растворов с избытком индифферентного электролита, которые преимущественно исследовались ранее [3], в растворах кислоты часть ионов H^+ принимает участие в образовании ионной обкладки двойного слоя. Обозначив поверхностную плотность этой части ионов через $\Gamma_{\text{H}^+}^i$, мы можем записать

$$\Gamma_{\text{H}^+} = \varepsilon + \Gamma_{\text{H}^+}^i, \quad (12)$$

где ε — плотность заряда металлической обкладки двойного слоя. Как следует из теории двойного электрического слоя [4], для 1-1-валентного электролита вблизи точки нулевого заряда (т.н.з.) при отсутствии специ-

фической адсорбции $\Gamma_{\text{C}^+} = -\Gamma_{\text{A}^-} = -\frac{1}{2}\varepsilon$, где Γ_{C^+} — поверхностный из-

быток катиона. Предполагая, что эти условия выполняются и в нашем случае, получаем $\Gamma_{\text{H}^+} = -\Gamma_{\text{A}^-} = -\frac{1}{2}\varepsilon$ и

$$(\partial\varepsilon/\partial\varphi_r)_{\mu_{\text{H}^+}^\pm} = -(\partial\varphi_r/\partial\mu_{\text{H}^+}^\pm)_Q (\partial Q/\partial\varphi_r)_{\mu_{\text{H}^+}^\pm}. \quad (13)$$

Таким образом, вблизи т.н.з. для чистой кислоты в этом приближении можно ожидать такого же изменения потенциала при изменении рН, как и в присутствии избытка нейтральной соли [3].

Из уравнений (8) и (9) может быть выведено соотношение, позволяющее определить коэффициент Есина — Маркова для электродов платиновой группы. Так, заменяя Q на $\varepsilon - A_{\text{H}}$ [2, 3], где A_{H} — количество атомарного водорода, адсорбированное на см^2 поверхности в электрических единицах, и учитывая, что в чистой кислоте

$$\varepsilon = \Gamma_{\text{A}^-} - \Gamma_{\text{H}^+}^i, \quad (14)$$

можно записать

$$dQ = d\varepsilon - dA_{\text{H}} = d\Gamma_{\text{A}^-} - d\Gamma_{\text{H}^+}^i - dA_{\text{H}}, \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\mu_{\text{H}^+}^\pm}\right)_Q &= 1 + 2\left(\frac{\partial\Gamma_{\text{A}^-}}{\partial\varphi}\right)_{\mu_{\text{H}^+}^\pm} : \left[\frac{\partial(A_{\text{H}} - \Gamma_{\text{A}^-} + \Gamma_{\text{H}^+}^i)}{\partial\varphi}\right]_{\mu_{\text{H}^+}^\pm} = \\ &= \left[\frac{\partial(A_{\text{H}} + \Gamma_{\text{A}^-} + \Gamma_{\text{H}^+}^i)}{\partial(A_{\text{H}} - \Gamma_{\text{A}^-} + \Gamma_{\text{H}^+}^i)}\right]_{\mu_{\text{H}^+}^\pm}. \end{aligned} \quad (16)$$

При $A_{\text{H}} = 0$ условие $Q = \text{const}$ соответствует $\varepsilon = \text{const}$ и уравнение (16) преобразуется в

$$(\partial\varphi/\partial\mu_{\text{H}^+}^\pm)_\varepsilon = -(\partial\Gamma_{\text{H}^+}^i/\partial\varepsilon)_{\mu_{\text{H}^+}^\pm} - (\partial\Gamma_{\text{A}^-}/\partial\varepsilon)_{\mu_{\text{H}^+}^\pm}, \quad (17)$$

что совпадает с термодинамическим выражением для эффекта Есина — Маркова, известным из теории электрокапиллярности [4, 5]. Однако в противоположность случаю ртути, оно неприменимо при $\varepsilon = 0$, так как условие $A_{\text{H}} = 0$, как показано ниже, реализуется на Pt только в растворах HCl и HBr в определенной области положительных φ_r .

Уравнения (8) и (9) были экспериментально проверены для 0,01 N HCl , HBr и H_2SO_4 на Pt/Pt-электроде. Детали эксперимента описаны в [6]. Измерения изоэлектрических сдвигов потенциала и адсорбционных кривых в растворах HBr проведены на одном и том же электроде с видимой поверхностью $s_{\text{вид}} = 20 \text{ см}^2$ и истинной $s_{\text{ист}} = 2 - 1,5 \text{ см}^2$. В растворах HCl и H_2SO_4 измерения кривых заряджения и изоэлектрических сдвигов выполнены на электроде с $s_{\text{вид}} = 20 \text{ см}^2$ и $s_{\text{ист}} = 1,5 - 2 \text{ м}^2$, а определения Γ_{H^+} с $s_{\text{вид}} = 60 \text{ см}^2$ и $s_{\text{ист}} = 5 - 3 \text{ м}^2$. Условия платинирования и

фактор шероховатости больших и малых электродов были примерно одинаковыми. Опыты проведены при $20 \pm 1^\circ \text{C}$. Время, требуемое для стабилизации потенциалов в ходе измерений, оказывается различным для разных кислот и увеличивается с ростом адсорбируемости аниона кислоты в ряду $\text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HCl} < \text{HBr}$. Изoeлектрические сдвиги определялись как при переходе от $0,001 \text{ N}$ растворов к $0,1 \text{ N}$, так и в более узком интервале изменения pH ($\Delta \text{pH} \approx 1-1,3$), причем были получены совпадающие результаты.

На рис. 1 и 2 зависимости $(\partial\varphi / \partial\mu_{\text{H}^+}^\pm)_Q$ и $(\partial\varphi / \partial\mu_{\text{HA}}^\pm)_Q$ от φ_r в растворах кислот сопоставлены с аналогичными зависимостями для растворов подкисленных солей, которые уже приводились в литературе [6, 7]. При

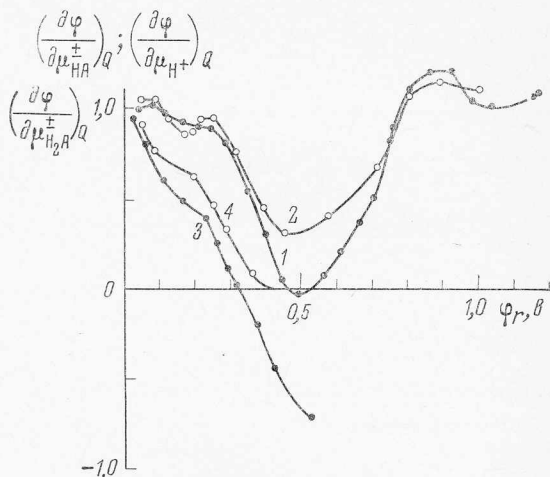


Рис. 1. Зависимость изoeлектрических сдвигов потенциала от потенциала Pt/Pt-электрода в растворах $0,01 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ (1); $0,01 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$ (2); $0,01 \text{ N HBr}$ (3) и $0,01 \text{ N HBr} + 1 \text{ N KBr}$ (4)

[2, 3]. В растворах HCl и HBr при этих φ_r $(\partial\varphi / \partial\mu_{\text{H}^+}^\pm)_Q$ проходит через минимум, достигая величины, близкой к -1 (некоторое отклонение от -1 в растворах HBr , вероятно, связано с неполной равновесностью системы

малых φ_r величины сдвигов для всех растворов близки к 1, что означает близость к нулю производной $\partial\Gamma_{\text{H}^+} / \partial\varphi_r$ [3]. В области φ_r , отвечающей малым отрицательным зарядам поверхности, т. е. вблизи т.н.з. платины [3, 7], изменения потенциала в растворах HCl и HBr и в присутствии избытка фона почти совпадают, что, возможно, является следствием приближенного выполнения уравнения (13). С ростом φ_r величины производных убывают для всех растворов, но по различным законам. Для подкисленных растворов KCl и KBr при $\varphi_r \geq 0,5$ и $0,4$ соответственно они обращаются в 0, что является результатом выполнения равенства $A_{\text{H}} = 0$

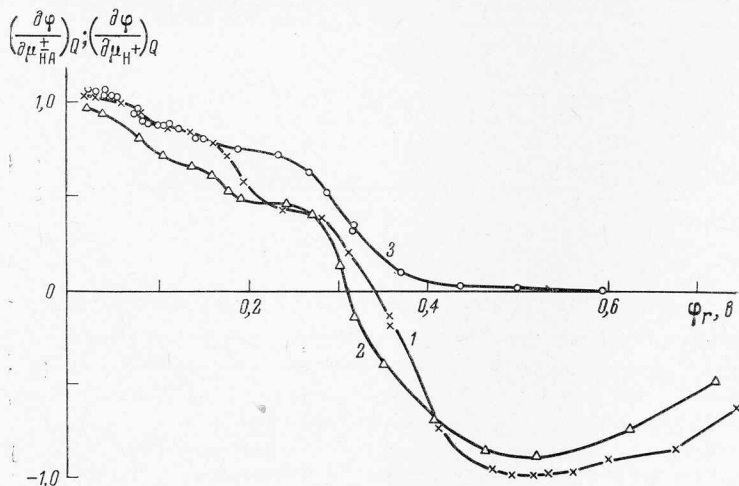


Рис. 2. Зависимость изoeлектрических сдвигов потенциала от потенциала Pt/Pt-электрода в растворах $0,01 \text{ N HCl}$ (1); $0,1 \text{ N HCl}$ (2) и $0,01 \text{ N HCl} + 1 \text{ N KCl}$ (3)

при этих φ_r). Таким образом, в двойнослойной области в растворах кислот Pt/Pt-электрод в изоэлектрических условиях ведет себя приблизительно как обратимый хлорный или бромный, т. е. его потенциал смещается на ~ 58 мВ при изменении концентрации кислоты на порядок. Это означает, что эффект Есина — Маркова, связанный с дискретной структурой двойного слоя, не наблюдается на Pt при адсорбции Cl^- и Br^- . Согласно [8], при φ_r двойнослойной области $(\partial\varphi/\partial\mu_{\text{Br}^-})_Q$ близко к -1 , что также указывает на отсутствие эффекта Есина — Маркова на Pt. В данном отношении Pt-электрод отличается от ртутного. Отсутствие эффекта дискретности может быть объяснено сильным хемосорбционным взаимодействием между адсорбированными анионами и поверхностью Pt, что приводит к обществу электронным оболочкам анионов и электронного газа металла*. Следует отметить, что отсутствие эффекта Есина — Маркова вытекает также из данных Балашовой и Казаринова [9], по которым адсорбция катионов в двойнослойной области потенциалов практически не зависит от заряда двойного слоя: $\partial\Gamma_{\text{c}^+}/\partial\epsilon \sim 0$. Как следует из уравнения (17), при этом эффект Есина — Маркова исчезает.

В растворе H_2SO_4 в рассматриваемой области φ_r величина $(\partial\varphi/\partial\mu_{\text{H}_2\text{A}^\pm})_Q$ близка к 0, а в подкисленном сульфате $(\partial\varphi/\partial\mu_{\text{H}^+})_Q > 0$, что является следствием перекрывания областей адсорбции водорода и кислорода. При более анодных φ_r изоэлектрические сдвиги возрастают вследствие адсорбции атомов кислорода. При достаточно высоких φ_r , которые могли быть достигнуты лишь в H_2SO_4 , $\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\mu_{\text{H}_2\text{A}^\pm}}\right)_Q$ становится больше 1, что соответствует уменьшению адсорбции аниона под влиянием адсорбции кислорода. Действительно, из уравнений (8) и (9), принимая во внимание уравнение (15), получаем

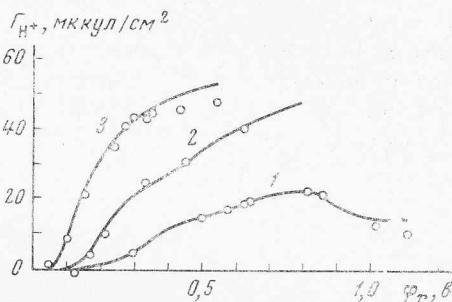


Рис. 3. Сопоставление рассчитанных (сплошные кривые) и опытных (точки) адсорбционных кривых Pt/Pt-электрода в 0,01 N H_2SO_4 (1); 0,01 N HCl (2) и 0,01 N HBr (3)

$$(\partial\varphi/\partial\mu_{\text{H}_2\text{A}^\pm})_Q = 1 + 2 \left[\left(\frac{\partial A_{\text{H}}}{\partial \Gamma_{\text{A}^-}} \right)_{\mu_{\text{H}_2\text{A}^\pm}} + \left(\frac{\partial \Gamma_{\text{H}^+}}{\partial \Gamma_{\text{A}^-}} \right)_{\mu_{\text{H}_2\text{A}^\pm}} - 1 \right]^{-1}, \quad (18)$$

$$(\partial\varphi/\partial\mu_{\text{H}_2\text{A}^\pm})_Q = 1 + \frac{3}{2} \left[(\partial A_{\text{H}}/\partial \Gamma_{\text{A}^{2-}})_{\mu_{\text{H}_2\text{A}^\pm}} + (\partial \Gamma_{\text{H}^+}/\partial \Gamma_{\text{A}^{2-}})_{\mu_{\text{H}_2\text{A}^\pm}} - 1 \right]^{-1}. \quad (19)$$

Из этих соотношений видно, что при $\partial \Gamma_{\text{H}^+}^i/\partial \Gamma_{\text{A}^-} = 0$ и $\partial \Gamma_{\text{H}^+}^{ii}/\partial \Gamma_{\text{A}^{2-}} = 0$ и $(\partial A_{\text{H}}/\partial \Gamma_{\text{A}^-})_{\mu_{\text{H}_2\text{A}^\pm}}$ и $(\partial A_{\text{H}}/\partial \Gamma_{\text{A}^{2-}})_{\mu_{\text{H}_2\text{A}^\pm}}$ равных нулю, в частности, при $A_{\text{H}} = 0$ $(\partial\varphi/\partial\mu_{\text{H}_2\text{A}^\pm})_Q = -1$ и $(\partial\varphi/\partial\mu_{\text{H}_2\text{A}^\pm})_Q = -\frac{1}{2}$. Если $A_{\text{H}} \neq 0$, т. е. на поверхности присутствуют водород или кислород, то $1 > (\partial\varphi/\partial\mu_{\text{H}_2\text{A}^\pm})_Q > -1$ и $1 > (\partial\varphi/\partial\mu_{\text{H}_2\text{A}^\pm})_Q > -\frac{1}{2}$, пока $(\partial A_{\text{H}}/\partial \Gamma_{\text{A}^-})_{\mu_{\text{H}_2\text{A}^\pm}}$ или $(\partial A_{\text{H}}/\partial \Gamma_{\text{A}^{2-}})_{\mu_{\text{H}_2\text{A}^\pm}}$ меньше нуля. Так как $(\partial A_{\text{H}}/\partial \Gamma_{\text{A}^{n-}})_{\mu_{\text{H}_2\text{A}^\pm}} = (\partial A_{\text{H}}/\partial \varphi_r)_{\mu_{\text{H}_2\text{A}^\pm}} : (\partial \Gamma_{\text{A}^{n-}}/\partial \varphi_r)_{\mu_{\text{H}_2\text{A}^\pm}}$ и всег-

* Согласно теории дискретного двойного слоя [10], эффект Есина — Маркова должен исчезать при уменьшении расстояния между внутренней плоскостью Гельмгольца и поверхностью.

да $(\partial A_H / \partial \varphi_r)_{\mu_{H_nA}^+} < 0$, то указанное условие соблюдается при $\partial \Gamma_A / \partial \varphi_r$ и $\partial \Gamma_{A^{2-}} / \partial \varphi_r$ больших нуля. В определенном интервале потенциалов адсорбции кислорода $\partial \Gamma_A / \partial \varphi_r$ и $\partial \Gamma_{A^{2-}} / \partial \varphi_r$ меньше нуля и, следовательно, $(\partial A_H / \partial \Gamma_{A^{n-}})_{\mu_{H_nA}^+}$ становится положительной величиной. При $\partial A_H / \partial \Gamma_A$ и $\partial A_H / \partial \Gamma_{A^{2-}} > 1$ изоэлектрические сдвиги, очевидно, должны превысить единицу, что и наблюдается в растворах серной кислоты.

На рис. 3 сопоставлены рассчитанные по уравнениям (8) и (9) и экспериментальные величины Γ_{H^+} . Количественное совпадение расчета и опыта подтверждает справедливость рассмотрения поверхности платины как равновесной системы, состояние которой определяется независимыми переменными μ_H и $\mu_{HA}^{\pm}$ или $\mu_{H_2A}^{\pm}$, причем для растворов H_2SO_4 и HCl это представление справедливо даже на начальном участке адсорбции кислорода. Расхождение расчета и опыта в растворах HBr при $\varphi_r > 350$ мв указывает на некоторую необратимость адсорбции Br^- , что наблюдалось и в подкисленном KBr [7]. Полученные нами адсорбционные кривые в растворах кислот согласуются с данными, приведенными в [1, 9].

Поступила
28 февраля 1969 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Slygin, A. Frumkin, V. Medvedovsky, Acta physicochim. URSS, 4, 911 (1936).
2. A. Frumkin, O. Petry, R. Marvet, J. Electroanalyt. Chem., 12, 504 (1966).
3. A. Frumkin, O. Petry, A. Kossaya, V. Entina, V. Topolev, J. Electroanalyt. Chem., 16, 175 (1968).
4. А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 30, 2066 (1956).
5. R. Parsons, Proc. Second International Congress of Surface Activity, 3. Electrical Phenomena and solid-liquid Interface, Butterworths, London, 1957, p. 38.
6. О. А. Петрий, Р. В. Марвет, А. Н. Фрумкин, Электрохимия, 3, 116 (1967).
7. О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, Ю. Г. Котлов, Электрохимия, 5, 476 (1969).
8. О. А. Петрий, Ю. Г. Котлов, Электрохимия, 4, 1256 (1968).
9. Н. А. Балашова, В. Е. Казаринов, Успехи химии, 34, 1721 (1965).
10. В. Г. Левиц, В. А. Кирьянов, В. С. Крылов, Докл. АН СССР, 135, 1425 (1960).