

УДК 544.135.5—183 : 547

ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА НА ФОРМУ АДСОРБЦИОННОЙ ИЗОТЕРМЫ ДРУГОГО ВЕЩЕСТВА

Б. Б. Дамаскин, А. Н. Фрумкин, Н. А. Боровая

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
Институт электрохимии АН СССР*

Развита теория совместной адсорбции двух поверхностно-активных веществ (органических молекул и анионов фона) при постоянной концентрации одного из компонентов (анионов фона).

Если в растворе присутствуют два поверхностно-активных компонента, которые адсорбируются на поверхности электрода помимо молекул растворителя, то для описания адсорбционного поведения этих компонентов в общем случае следует использовать систему уравнений [1-3]:

$$b_1 c_1 = \frac{\theta_1}{n_1(1 - \theta_1 - \theta_2)^{n_1}} \exp(-2a_1 n_1 \theta_1 - 2a_3 n_1 \theta_2), \quad (1)$$

$$b_2 c_2 = \frac{\theta_2}{n_2(1 - \theta_1 - \theta_2)^{n_2}} \exp(-2a_2 n_2 \theta_2 - 2a_3 n_2 \theta_1), \quad (2)$$

где c_i , θ_i и b_i — концентрация, степень заполнения и константа адсорбционного равновесия i -го компонента; n_i — коэффициент вытеснения адсорбированных молекул растворителя (или их ассоциатов) i -м компонентом; величины a_1 , a_2 и a_3 учитывают межмолекулярное взаимодействие в адсорбционном слое соответственно между компонентами 1—1, 2—2 и 1—2, причем $a_i > 0$ соответствует притяжению, а $a_i < 0$ — отталкиванию.

Однако если компонент 2 является специфически адсорбирующимся ионом, а его концентрация в растворе остается постоянной ($c_2 = \text{const}$), то в электрохимической практике адсорбцию компонента 1 обычно рассматривают как индивидуальную, которую в первом приближении можно описать, например, с помощью изотермы Фрумкина [1]:

$$b_1^* c_1 = \frac{\theta_1}{1 - \theta_1} \exp(-2a_1^* \theta_1) \quad (3)$$

или более общей изотермы типа [5, 6]

$$b_1^* c_1 = \frac{\theta_1}{n_1(1 - \theta_1)^{n_1}} \exp(-2a_1^* n_1 \theta_1) \quad (3a)$$

с некоторыми эффективными значениями константы адсорбционного равновесия b_1^* и аттракционной постоянной a_1^* . В качестве примера можно

* Обычно коэффициент n_1 в экспоненте выражения (3a) вводится в значение аттракционной постоянной (см. [5, 6]), что, однако, нельзя делать в случае системы уравнений (1) и (2), так как $a_3 n_1 \neq a_3 n_2$. Для сопоставления изотерм (1) и (3a) в последней удобно выделить коэффициент n_1 в экспоненте (см. ниже).

привести работы по изучению влияния анионов на адсорбцию органических веществ на ртути [7, 8] и на адсорбцию атомов водорода на платине [9].

Представляет интерес изучить, как эффективные величины b_1^* и a_1^* зависят от истинных адсорбционных параметров, входящих в систему уравнений (1) и (2). Этому вопросу и посвящена настоящая работа.

Рассмотрим прежде всего величину b_1^* , характеризующую энергию адсорбции вещества 1 в присутствии постоянной концентрации компонента 2. Из уравнения (3) следует, что

$$\left[\frac{\partial (b_1^* c_1)}{\partial \theta_1} \right]_{\theta_1=0} = 1, \text{ т. е. } b_1^* = \left[\frac{\partial \theta_1}{\partial c_1} \right]_{\theta_1=0}. \quad (4)$$

С другой стороны, из уравнения (1) нетрудно получить

$$\left[\frac{\partial (b_1 c_1)}{\partial \theta_1} \right]_{\theta_1=0} = \frac{\exp(-2a_3 n_1 \theta_2^0)}{n_1 (1 - \theta_2^0)^{n_1}} \quad (5)$$

или

$$b_1 = \frac{\exp(-2a_3 n_1 \theta_2^0)}{n_1 (1 - \theta_2^0)^{n_1}} \left(\frac{\partial \theta_1}{\partial c_1} \right)_{\theta_1=0}, \quad (5a)$$

где θ_2^0 — значение θ_2 при $\theta_1 = 0$. Разделив (5a) на (4), находим

$$b_1^* = b_1 n_1 (1 - \theta_2^0)^{n_1} \exp(2a_3 n_1 \theta_2^0). \quad (6)$$

При $\theta_2^0 = 0$ $b_1^* = b_1 n_1$. Таким образом, множитель n_1 в формуле (6) связан с тем, что уравнение (3), в отличие от уравнения (1), не учитывает коэффициента вытеснения адсорбированных молекул растворителя веществом 1. Этот множитель исчезает при сопоставлении уравнений (1) и (3a). С другой стороны, множитель $(1 - \theta_2^0)^{n_1} \exp(2a_3 n_1 \theta_2^0)$ в уравнении (6) отражает непосредственное влияние компонента 2 на энергию адсорбции вещества 1. Легко видеть, что этот множитель больше единицы, если

$$a_3 > \frac{-\ln(1 - \theta_2^0)}{2\theta_2^0} = \frac{1}{2} + \frac{\theta_2^0}{4} + \frac{(\theta_2^0)^2}{6} + \frac{(\theta_2^0)^3}{8} + \dots \quad (7)^*$$

Таким образом, лишь при достаточно большом притягательном взаимодействии между адсорбированными компонентами 1 и 2 введение в раствор компонента 2 будет увеличивать энергию адсорбции вещества 1. Во всех остальных случаях ($a_3 \leq 0,5$) в присутствии компонента 2 следует ожидать уменьшения адсорбируемости компонента 1. С физической точки зрения, уменьшение b_1^* по сравнению с $b_1 n_1$ (если сравниваются уравнения (1) и (3)) при $a_3 = 0$ связано с конкуренцией за свободные места на поверхности. Если $a_3 < 0$, то отталкивание частиц 1 и 2 приводит к дополнительному уменьшению b_1^* . И только в том случае, когда притяжение частиц 1 и 2 может с избытком компенсировать стерический эффект конкуренции за свободные места на поверхности, должно наблюдаться увеличение энергии адсорбции компонента 1. Такие эффекты «втягивания» в двойной слой ионов противоположного знака были зарегистрированы, например, в работах [10-13].

Естественно, что чем выше θ_2^0 , тем больше должно быть притягательное взаимодействие частиц 1 и 2, чтобы компенсировать стерический эффект конкуренции за свободные места (см. условие (7)). Если $\theta_2^0 \rightarrow 1$, а частицы 1 и 2 являются, по условию, жесткими и адсорбируются в одной плоскости, то «втягивание» компонента 1 в двойной слой оказывается

* Условие (7) справедливо лишь при $\theta_2^0 > 0$.

невозможным ни при каком значении a_3 — согласно условию (7) в этом случае $a_3 \rightarrow \infty$.

Перейдем теперь к рассмотрению эффективной аттракционной постоянной a_1^* . Остановимся вначале на случае малых заполнений, когда

$$\ln(1 - \theta_1 - \theta_2) \approx -(\theta_1 + \theta_2). \quad (8)$$

Логарифмируя уравнения (1) и (2), используя соотношение (8) и заменяя $\theta_1 = \Gamma_1 / \Gamma_m$ и $\theta_2 = \Gamma_2 / \Gamma_m$, получаем систему двух вириальных изотерм:

$$\ln \beta_1 c_1 = \ln \Gamma_1 + 2B_1 \Gamma_1 + 2B_3 \Gamma_2, \quad (9)$$

$$\ln \beta_2 c_2 = \ln \Gamma_2 + 2B_2 \Gamma_2 + 2B_3 \Gamma_1, \quad (10)$$

в которых $\beta_1 = b_1 \Gamma_m$; $\beta_2 = b_2 \Gamma_m$; $\Gamma_m = n_1 \Gamma_1 = n_2 \Gamma_2$;

$$B_1 = \frac{n_1^2(1 - 2a_1)}{2\Gamma_m}; \quad B_2 = \frac{n_2^2(1 - 2a_2)}{2\Gamma_m} \quad \text{и} \quad B_3 = \frac{n_1 n_2(1 - 2a_3)}{2\Gamma_m}.$$

Межмолекулярное взаимодействие здесь описывается вириальными коэффициентами B_i , которые непосредственно связаны с аттракционными постоянными a_i .

Аналогичным образом из уравнения (3а) в случае малых заполнений, когда $\ln(1 - \theta_1) \approx -\theta_1$, находим

$$\ln \beta_1^* c_1 = \ln \Gamma_1 + 2B_1^* \Gamma_1, \quad (11)$$

где $\beta_1^* = b_1^* \Gamma_m$ и $B_1^* = \frac{n_1^2(1 - 2a_1^*)}{2\Gamma_m}$ (см. [14]).

Введем относительную концентрацию компонента 1 $y = c_1 / c_1^*$, где концентрация c_1^* отвечает некоторому заданному значению $\Gamma_1^*(\theta_1^*)$, а поскольку $c_2 = \text{const}$, то и вполне определенному значению $\Gamma_2^*(\theta_2^*)$. При $c_1 = c_1^*$ уравнение (9) принимает вид

$$\ln \beta_1 c_1^* = \ln \Gamma_1^* + 2B_1 \Gamma_1^* + 2B_3 \Gamma_2^*. \quad (9a)$$

Вычитая (9a) из (9), находим

$$\ln y = (\ln \Gamma_1 + 2B_1 \Gamma_1 + 2B_3 \Gamma_2) - (\ln \Gamma_1^* + 2B_1 \Gamma_1^* + 2B_3 \Gamma_2^*), \quad (12)$$

откуда

$$\frac{d \ln y}{d \Gamma_1} = \frac{1}{\Gamma_1} + 2B_1 + 2B_3 \frac{d \Gamma_2}{d \Gamma_1}. \quad (13)$$

Аналогичное преобразование изотермы (11) дает

$$\frac{d \ln y}{d \Gamma_1} = \frac{1}{\Gamma_1} + 2B_1^*. \quad (14)$$

Приравняв наклоны адсорбционной изотермы компонента 1 при заданном Γ_1^* , т. е. величины $d \ln y / d \Gamma_1$, из уравнений (13) и (14) находим

$$B_1^* = B_1 + B_3 \frac{d \Gamma_2}{d \Gamma_1}. \quad (15)$$

Для нахождения производной $d \Gamma_2 / d \Gamma_1$ воспользуемся уравнением (10), дифференцирование которого по Γ_2 при $\beta_2 c_2 = \text{const}$ дает

$$0 = \frac{1}{\Gamma_2} + 2B_2 + 2B_3 \frac{d \Gamma_1}{d \Gamma_2}, \quad \text{откуда} \quad \frac{d \Gamma_2}{d \Gamma_1} = -\frac{2B_3 \Gamma_2}{1 + 2B_2 \Gamma_2} \quad \text{и после подстановки}$$

в уравнение (15)

$$B_1^* = B_1 - \frac{2\Gamma_2 B_3^2}{1 + 2B_2\Gamma_2}. \quad (16)$$

Подставляя в уравнение (16) значения B_1^* , B_1 , B_2 и B_3 , после несложных преобразований находим

$$a_1^* = a_1 + \frac{n_2(1 - 2a_3)^2\theta_2}{1 + n_2(1 - 2a_3)\theta_2}. \quad (17)$$

Из формулы (17) при выполнении условия $a_2 < 1/2 + 1/2n_2\theta_2$ следует, что независимо от знака a_3 , т. е. от того, притягиваются адсорбированные частицы 1 и 2 или отталкиваются, введение в систему постоянной концентрации компонента 2 в области малых заполнений должно приводить к кажущемуся увеличению притягательного взаимодействия частиц компонента 1. Эффект исчезает при $a_3 = 0,5$, когда $a_1^* = a_1$.

Физический смысл этого вывода состоит в следующем. Если $a_3 < 0,5$, то, как было показано выше, адсорбция компонента 2 снижает эффективную энергию адсорбции компонента 1. В свою очередь, адсорбция компонента 1 в этом случае будет препятствовать адсорбции компонента 2 и, следовательно, при $\theta_1 > 0$, $\theta_2 < \theta_2^0$. Уменьшение θ_2 с ростом θ_1 приведет к тому, что снижение энергии адсорбции компонента 1 будет тем меньше, чем больше θ_1 (см. расположение кривых 1 и 2 на рис. 1). Внешне это будет выглядеть как увеличение аттракционного взаимодействия между частицами 1. Если же $a_3 > 0,5$,

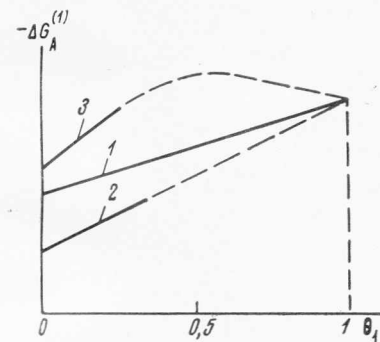


Рис. 1. Схематическая зависимость изменения энергии адсорбции органического вещества от степени заполнения им поверхности в присутствии адсорбированных ионов фона a_3 : 1 — 0; 2 — < 0 ; 3 — > 0

то при малых заполнениях адсорбция компонента 2 будет повышать энергию адсорбции компонента 1 (см. условие (7)). В свою очередь, адсорбция вещества 1 в этом случае будет благоприятствовать адсорбции частиц 2, так что при $\theta_1 > 0$ $\theta_2 > \theta_2^0$. Увеличение θ_2 с ростом θ_1 приведет к тому, что повышение энергии адсорбции компонента 1 будет тем больше, чем больше θ_1 (см. расположение кривых 1 и 3 на рис. 1). Внешне это опять-таки будет выглядеть как увеличение аттракционного взаимодействия между частицами 1.

Интересно отметить, что при выполнении неравенства $2B_2\Gamma_2 \gg 1$, согласно уравнению (16), $B_1^* = B_1 - B_3^2/B_2 = \text{const}$, т. е. закономерности адсорбции компонента 1 в этих условиях количественно передаются обычной вириальной изотермой (14).

До сих пор мы рассматривали область малых заполнений, где стерические эффекты при конкурирующей адсорбции частиц 1 и 2 давали лишь некоторые вклады в вириальные коэффициенты B_1 , B_2 и B_3 . Рассмотрим теперь всю область адсорбции компонента 1 от $\theta_1 = 0$ до $\theta_1 = 1$. С физической точки зрения можно ожидать, что при $a_3 < 0,5$ все наши рассуждения останутся в силе вплоть до $\theta_1 = 1$ (см. пунктирную часть кривой 2 на рис. 1), так что $a_1^* - a_1 > 0$ при всех θ_1 . С другой стороны, при $a_3 > 0,5$ стерические эффекты будут препятствовать росту θ_2 при увеличении θ_1 , так как в пределе при $\theta_1 \rightarrow 1$ $\theta_2 \rightarrow 0$. Следовательно, увеличение энергии адсорбции компонента 1, вызванное адсорбцией частиц 2, должно пройти через максимум и упасть до нуля при $\theta_1 \rightarrow 1$ (см. пунктирную часть кривой 3 на рис. 1). Внешне это должно выглядеть как уменьшение аттракционного взаимодействия между частицами 1: $a_1^* - a_1 < 0$.

Для количественного подтверждения этих выводов необходимо анализировать систему уравнений (1) и (2). Чтобы упростить этот анализ, мы

предположим, что $n_1 = n_2 = 1$ и, следовательно,

$$b_1 c_1 = \frac{\theta_1}{1 - \theta_1 - \theta_2} \exp(-2a_1 \theta_1 - 2a_3 \theta_2), \quad (18)$$

$$b_2 c_2 = \frac{\theta_2}{1 - \theta_1 - \theta_2} \exp(-2a_2 \theta_2 - 2a_3 \theta_1). \quad (19)$$

Снова вводя относительную концентрацию $y = c_1 / c_1^*$ и пользуясь выше описанным методом, из уравнений (18) и (3) находим:

$$\frac{d \ln y}{d \theta_1} = \frac{1 - \theta_2 + \theta_1 \frac{d \theta_2}{d \theta_1}}{\theta_1 (1 - \theta_1 - \theta_2)} - 2a_1 - 2a_3 \frac{d \theta_2}{d \theta_1}, \quad (20)$$

$$\frac{d \ln y}{d \theta_1} = \frac{1}{\theta_1 (1 - \theta_1)} - 2a_1^*. \quad (21)$$

Приравнявая наклоны адсорбционной изотермы компонента 1 при заданном θ_1^* , т. е. величины $\frac{d \ln y}{d \theta_1}$, из уравнений (20) и (21) после несложных преобразований получаем:

$$a_1^* = a_1 + a_3 \frac{d \theta_2}{d \theta_1} - \frac{\theta_2 + (1 - \theta_1) \frac{d \theta_2}{d \theta_1}}{2(1 - \theta_1)(1 - \theta_1 - \theta_2)}. \quad (22)$$

Для нахождения производной $d \theta_2 / d \theta_1$ воспользуемся уравнением (19), дифференцирование которого по θ_1 при $c_2 = \text{const}$ после алгебраических преобразований дает

$$\frac{d \theta_2}{d \theta_1} = \frac{2a_3 \theta_2 \left(1 - \frac{\theta_2}{1 - \theta_1}\right) - \frac{\theta_2}{1 - \theta_1}}{1 - 2a_2 \theta_2 \left(1 - \frac{\theta_2}{1 - \theta_1}\right)}. \quad (23)$$

Если не происходит двумерной конденсации при взаимодействии адсорбированных частиц компонента 2, т. е. если $a_2 < 2$, то $2a_2 \theta_2 \left(1 - \frac{\theta_2}{1 - \theta_1}\right) < 1$ и из уравнений (23) следует, что

$$\frac{d \theta_2}{d \theta_1} > 0 \quad \text{при} \quad a_3 > \frac{1}{2(1 - \theta_1 - \theta_2)}. \quad (24)$$

Условие (24) подтверждает ранее сделанный вывод о том, что в области малых заполнений при $a_3 > 0,5$ θ_2 растет с ростом θ_1 .

Подставляя выражение для $d \theta_2 / d \theta_1$ из (23) в третье слагаемое правой части уравнения (22), после алгебраических преобразований находим

$$\Delta a_1 = a_1^* - a_1 = a_3 \frac{d \theta_2}{d \theta_1} + \frac{\theta_2 \left(a_2 \frac{\theta_2}{1 - \theta_1} - a_3 \right)}{1 - 2a_2 \theta_2 \left(1 - \frac{\theta_2}{1 - \theta_1} \right)} = \Delta a_1' + \Delta a_1''. \quad (25)$$

Как легко видеть, оба слагаемых, определяющих эффективное изменение аттракционной постоянной a_1 , т. е. $\Delta a_1'$ и $\Delta a_1''$, зависят от соотношения величин a_2 и a_3 . В связи с этим при одном и том же значении $\theta_2^0 = 0,2$ мы рассмотрели следующие четыре случая: 1) $a_3 = 1,15$; $a_2 = 1,15$; 2) $a_3 = 1,15$; $a_2 = -1,15$; 3) $a_3 = -1,15$; $a_2 = 1,15$ и 4) $a_3 = -1,15$; $a_2 = -1,15$. Значения $a_i = \pm 1,15$ были выбраны для упрощения расчетов, так как $\exp(\pm 2 \cdot 1,15 \cdot \theta_i) = 10^{\pm \theta_i}$. Для выбранных значений θ_2^0 , a_2 и a_3

в 1-м и 3-м случаях $b_2c_2 = 0,1575$, а во 2-м и 4-м случаях $b_2c_2 = 0,397$. Для каждого случая в зависимости от θ_1 были рассчитаны значения θ_2 (из уравнения (19) методом подбора), $d\theta_2/d\theta_1$ (по формуле (23) *), а также величины $\Delta a_1'$, $\Delta a_1''$ и Δa_1 (по формуле (25)). Полученные результаты приведены на рис. 2 и 3.

Как видно из рисунков, зависимость θ_2 и Δa_1 от θ_1 в первую очередь определяется знаком a_3 , т. е. характером взаимодействия адсорбированных частиц 1 и 2. Если эти частицы отталкиваются друг от друга ($a_3 < 0$), то

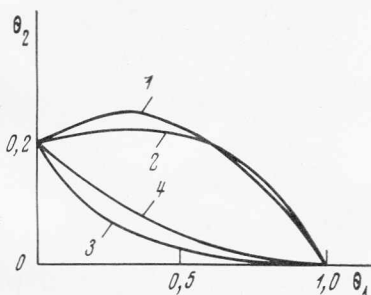


Рис. 2

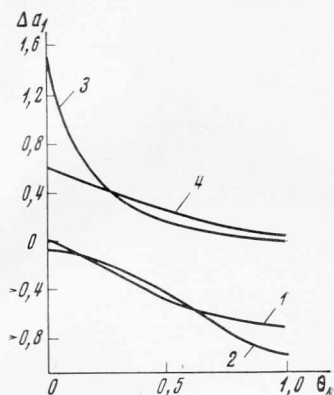


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость θ_2 от θ_1 , рассчитанная по уравнению (19) при следующем соотношении аттракционных постоянных: 1 — $a_3 = 1,15$ и $a_2 = 1,15$; 2 — $a_3 = 1,15$ и $a_2 = -1,15$; 3 — $a_3 = -1,15$ и $a_2 = 1,15$; 4 — $a_3 = -1,15$ и $a_2 = -1,15$

Рис. 3. Зависимость Δa_1 от θ_1 , рассчитанная по уравнению (25) при тех же условиях, что и на рис. 2

с ростом θ_1 величина θ_2 монотонно уменьшается и оба слагаемых в уравнении (25) — $\Delta a_1'$ и $\Delta a_1''$ — дают положительный вклад в суммарную величину Δa_1 . По-видимому, именно этот случай реализуется при адсорбции на платиновом электроде анионов галоидов, которые снижают энергию адсорбции $H_{адс}$ [15] и одновременно увеличивают аттракционное взаимодействие между адсорбированными атомами водорода [9]. В качестве другого примера можно привести данные по адсорбции на ртутном электроде молекул тиомочевина на фоне 0,1 N растворов NaF и KNO_3 [16–18]. Как следует из работы [18], адсорбция молекул тиомочевина при положительных зарядах электрода приводит к вытеснению с поверхности анионов NO_3^- , что указывает на отталкивательное взаимодействие между ионами NO_3^- и молекулами тиомочевина ($a_3 < 0$). Таким образом, становится понятным уменьшение второго вариального коэффициента от значения $120 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$ на фоне 0,1 N NaF [17] до $84 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$ на фоне 0,1 N KNO_3 [18], что эквивалентно эффективному уменьшению отталкивательного взаимодействия между адсорбированными молекулами тиомочевина (т. е. $\Delta a_1 > 0$).

Если адсорбированные частицы 1 достаточно сильно притягиваются к частицам 2 ($a_3 > 0,5$), то зависимость θ_2 от θ_1 проходит через максимум. Восходящая ветвь этой зависимости соответствует положительной составляющей $\Delta a_1'$, а нисходящая — $\Delta a_1'' < 0$. Однако составляющая $\Delta a_1''$ в этом случае отрицательна во всей области θ_1 . В результате этого суммар-

* Значение производной $d\theta_2/d\theta_1$ при $\theta_1 = 1$ ($\theta_2 = 0$) рассчитывалось по формуле:

$$\left(\frac{d\theta_2}{d\theta_1} \right)_{\theta_1=1} = - \frac{b_2c_2}{b_2c_2 + \exp(-2a_3)}, \quad (26)$$

которая, как и уравнение (23), может быть получена на основе уравнения (19) при $c_2 = \text{const}$.

ный эффект при $a_3 > 0$ приводит к эффективному уменьшению аттракционного взаимодействия между адсорбированными частицами компонента 1 (см. кривые 1 и 2 на рис. 3). Этот случай можно проиллюстрировать на примере влияния поверхностно-активных анионов на адсорбцию на ртути алифатических спиртов [7]: в области адсорбции анионов наблюдается резкое уменьшение эффективного значения аттракционной постоянной для молекул спирта. Для доказательства притягательного взаимодействия

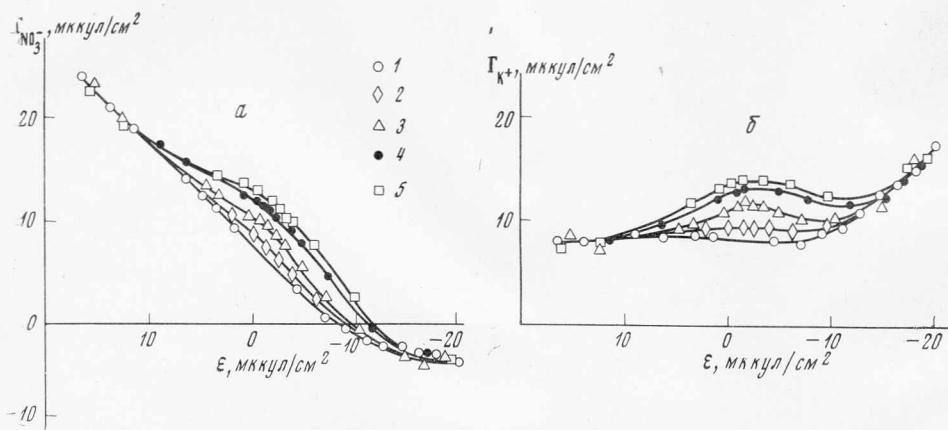


Рис. 4. Зависимость адсорбций ионов NO_3^- (а) и K^+ (б) от заряда электрода в растворе 1 N KNO_3 в присутствии следующих концентраций бутилового спирта: 1—0; 2—0,05; 3—0,1; 4—0,2 и 5—0,3 M

между адсорбированными на ртути анионами и молекулами спирта нами с помощью измерения электрокапиллярных кривых и кривых дифференциальной емкости была изучена адсорбция анионов NO_3^- и ClO_4^- в присутствии различных концентраций *n*-бутилового спирта. Полученные результаты представлены на рис. 4—5. Как следует из полученных данных, в присутствии *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ при данном заряде электрода наблюдается увеличение адсорбируемости анионов NO_3^- и ClO_4^- , а в силу электронейтральности — также и катионов. При больших зарядах электрода (как положительных, так и отрицательных) происходит десорбция молекул спирта и наблюдаемый эффект увеличения адсорбируемости анионов и катионов исчезает (рис. 4).

Если компоненты 1 и 2 не взаимодействуют между собой в адсорбционном слое (точнее, если притягательное взаимодействие скомпенсировано силами отталкивания, так что $a_3 = 0$), то, как следует из уравнения (25),

$$\Delta a_1 = a_2 \theta_2 \left(\frac{\theta_2}{1 - \theta_1} \right) / \left[1 - 2a_2 \theta_2 \left(1 - \frac{\theta_2}{1 - \theta_1} \right) \right]. \quad (27)$$

Расчеты, выполненные на основе этого уравнения в сочетании с уравнением (19) при $a_3 = 0$, показывают, что при $a_2 \leq 0$ и при $\theta_2^0 \leq 0,3$ величины Δa_1 оказываются настолько малы, что адсорбция компонента 2 практически не должна отражаться на форме адсорбционной изотермы компонента 1. В то же самое время при этих условиях, как следует из уравнения (6), должна уменьшаться энергия адсорбции компонента 1. Именно таков характер влияния анионов Cl^- , Br^- и I^- на адсорбцию на ртути молекул этиленгликоля [8]: эти анионы не нарушают форму адсорбционной изотермы молекул этиленгликоля ($a_1 \approx 0$), но заметно снижают их энергию адсорбции*.

* Эффект снижения энергии адсорбции молекул этиленгликоля при переходе от Cl^- к I^- при постоянном заряде специфически адсорбированных анионов (ϵ_1), отмеченный в [8], связан, по-видимому, с тем, что из-за увеличения ионного радиуса в этом же ряду возрастает и значение θ_2^0 , когда $\epsilon_1 = \text{const}$.

До сих пор мы рассматривали такие системы, в которых жесткие частицы компонентов 1 и 2 адсорбируются в одной плоскости. Если это условие не соблюдается, то стерический эффект, связанный с конкурирующей адсорбцией частиц 1 и 2, при значительных заполнениях либо исчезает, либо, по крайней мере, становится значительно слабее выраженным. Для описания таких систем в качестве первого приближения можно воспользоваться уравнениями:

$$b_1 c_1 = \frac{\theta_1}{1 - \theta_1} \exp(-2a_1\theta_1 - 2a_3\theta_2), \quad (28)$$

$$b_2 c_2 = \frac{\theta_2}{1 - \theta_2} \exp(-2a_2\theta_2 - 2a_3\theta_1), \quad (29)$$

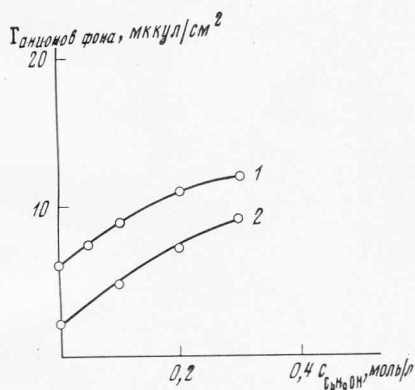


Рис. 5. Зависимость адсорбции анионов NO_3^- (1) и ClO_4^- (2) от концентрации добавок бутилового спирта при заряде $-2,1$ мккул/см², соответствующем максимальной адсорбции $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$

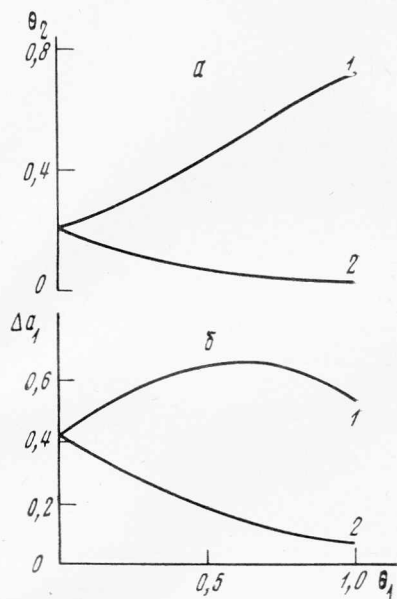


Рис. 6. Зависимость θ_2 (а) и Δa_1 (б) от θ_1 в отсутствие конкурирующей адсорбции частиц 1 и 2, рассчитанная для $\theta_2^0 = 0,2$ и $a_2 = 0$ по уравнениям (31) и (32): 1 — при $a_3 = 1,15$; 2 — при $a_3 = -1,15$

в которых предполагается полное отсутствие конкурирующей адсорбции частиц 1 и 2 и их одинаковое влияние на энергию адсорбции друг друга. Пользуясь методом, ранее использованным нами при анализе уравнений (18) и (19), в случае уравнений (28) и (29) получаем:

$$a_1^* = a_1 + a_3 \frac{d\theta_2}{d\theta_1}, \quad (30)$$

$$\frac{d\theta_2}{d\theta_1} = \frac{2a_3\theta_2(1 - \theta_2)}{1 - 2a_2(1 - \theta_2)} \quad (31)$$

и, следовательно,

$$\Delta a_1 = a_1^* - a_1 = 2a_3^2 \frac{\theta_2(1 - \theta_2)}{1 - 2a_2\theta_2(1 - \theta_2)}. \quad (32)$$

Как следует из уравнения (31), при $a_2 < 2$ знак производной $d\theta_2/d\theta_1$ определяется знаком величины a_3 . Иначе говоря, если частицы 1 и 2 отталкиваются ($a_3 < 0$), то θ_2 падает с ростом θ_1 , а если они притягиваются ($a_3 > 0$), то θ_2 растет с ростом θ_1 во всем интервале значений θ_1 . Таким образом, $\Delta a_1 > 0$ при любых θ_1 независимо от знака величины a_3 (см. уравнение (32)). Этот вывод естественно совпадает с выводом, сделанным нами ранее при рассмотрении малых заполнений, поскольку в обоих случаях не оказывают влияния стерические затруднения, обусловленные конкурирующей адсорбцией компонентов 1 и 2.

В качестве иллюстрации на рис. 6 представлена зависимость θ_2 и Δa_1 от θ_1 , рассчитанная на основе уравнений (31) и (32) при $a_2 = 0$; $\theta_2^0 = 0,2$ для значений $a_3 + 1,15$ и $-1,15$. Как следует из сравнения рис. 6 с рис. 2 и 3, в случае $a_3 < 0$ отсутствие конкурирующей адсорбции частиц 1 и 2 качественно не нарушает характера зависимости θ_2 и Δa_1 от θ_1 . Существенное различие, однако, наблюдается в условиях значительных заполнений при $a_3 > 0$: при отсутствии конкурирующей адсорбции частиц 1 и 2 эффективное значение аттракционной постоянной для компонента 1 повышается, а при наличии конкуренции, наоборот, снижается. Таким образом, в случае $a_3 > 0$ экспериментально регистрируемый знак величины Δa_1 позволяет оценить роль конкурирующей адсорбции частиц 1 и 2 при образовании ими адсорбционного слоя. В качестве примера можно привести данные по влиянию анионов галоидов на адсорбцию катионов тетрабутил-аммония (ТБА) [13]. Совершенно очевидно, что между адсорбированными анионами и катионами преобладают силы притяжения, т. е. $a_3 > 0$. С другой стороны, как следует из опыта, притягательное взаимодействие между адсорбированными на ртути катионами ТБА при $\theta_1 \geq 0,5$ резко возрастает в присутствии анионов Cl^- , Br^- и I^- [13]. Таким образом, в соответствии со сказанным выше мы приходим к выводу, что эффект конкурирующей адсорбции между катионами ТБА и анионами галоидов играет весьма незначительную роль при совместной адсорбции этих частиц. Возможно, что причиной этого является легкая деформируемость катионов ТБА в результате относительно высокой подвижности углеводородных радикалов.

Представляет интерес дальнейшее более детальное исследование рассмотренных в настоящей работе систем с целью количественной проверки полученных соотношений.

Поступила
23 марта 1971 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Темкин, Ж. физ. химии, **14**, 1153 (1940); **15**, 296 (1941).
2. Г. А. Тедорадзе, Р. А. Аракелян, Е. Д. Белокопос, Электрохимия, **2**, 563 (1966).
3. Б. Б. Дамаскин, Электрохимия, **5**, 346 (1969); J. Electroanal. Chem., **21**, 149 (1969).
4. A. N. Frumkin, Z. phys. Chem., **116**, 466 (1925).
5. R. Parsons, J. Electroanal. Chem., **8**, 93 (1964).
6. Б. Б. Дамаскин, Электрохимия, **1**, 63 (1965).
7. Б. Б. Дамаскин, А. А. Сурвила, Л. Е. Рыбалка, Электрохимия, **3**, 927 (1967).
8. S. Trasatti, J. Electroanal. Chem., **28**, 257 (1970).
9. P. Stonehart, Electrochim. Acta, **15**, 1853 (1970).
10. А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, Одесса, 1919.
11. Л. М. Штифман, Докл. АН СССР, **63**, 709 (1948).
12. А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, Докл. АН СССР, **115**, 751 (1957).
13. Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, Ж. физ. химии, **35**, 1279 (1961).
14. R. Parsons, Rev. Pure and Appl. Chem., **18**, 91 (1968).
15. A. N. Frumkin, in: Adv. Electrochemistry and Electrochem. Enging, **3**, 287 (1963).
16. F. W. Schapink, M. Oudemans, K. W. Leu, J. N. Helle, Trans. Faraday Soc., **56**, 415 (1960).
17. R. Parsons, Proc. Roy. Soc., **A261**, 79 (1961).
18. R. Parsons, P. C. Symons, Trans. Faraday Soc., **64**, 1077 (1968).