

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ФОНА НА АДсорбЦИЮ Органического вещества при отсутствии ЭФФЕКТА ВЫСАЛИВАНИЯ

А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин и С. Л. Дяткина

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

В работах [1-4] отмечалось, что зависимость адсорбции органического вещества от концентрации поверхностно-неактивного электролита фона определяется двумя факторами: изменением заряда электрода при заданном потенциале и эффектом высаливания. При обычно используемых концентрациях фона ($c=0,1-1\text{ N}$) эффект высаливания оказывается весьма существенным, что, в частности, дает возможность по зависимости потенциала десорбции от $\lg c$ определять коэффициент высаливания k [3, 5] либо по той же зависимости при известном k находить заряд электрода [4, 6].

Самостоятельный интерес представляет исследование влияния концентрации фона на адсорбцию органического вещества в условиях, когда эффектом высаливания можно пренебречь. Однако такому исследованию до последнего времени препятствовала невозможность измерения электрокапиллярных σ, φ -кривых в разбавленных ($\leq 0,01\text{ N}$) растворах электролитов с помощью обычного электрометра Гуи (из-за прилипания к стеклу или неполного ее смачивания в капилляре [7-9]). Для преодоления этого затруднения мы решили воспользоваться предложенным Шиффриным [10] методом измерения σ с применением U -образного капилляра. Ранее этот метод был успешно использован как для снятия σ, φ -кривых в разбавленных растворах электролитов [10-11], так и в присутствии органических веществ, вызывающих прилипание ртути к стеклу в электрометре Гуи [12-13].

В настоящей работе с помощью U -образного капилляра нами были сняты σ, φ -кривые в растворах этилового эфира уксусной кислоты на фоне 0,007; 0,05 и 0,1 N NaF . На рис. 1 показано расположение σ, φ -кривых,

измеренных при одинаковой концентрации этилацетата (0,1 *M*), но при различных концентрациях фона. Более наглядно влияние концентрации электролита фона можно отразить кривыми зависимости от φ понижения пограничного натяжения $\Delta\sigma$, вызванного поверхностно-активной добавкой (рис. 2 и 3). Как видно из этих рисунков, при концентрации $\text{NaF} \leq 0,05 \text{ N}$ $\Delta\sigma$, φ -кривые имеют общую точку касания при потенциале максимальной адсорбции, а если концентрация фона увеличивается до 0,1 *N*, то $\Delta\sigma, \varphi$ -кри-

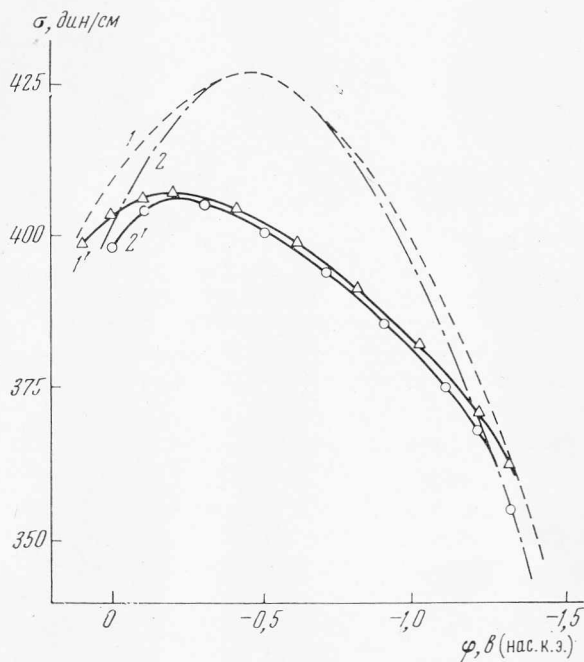


Рис. 1. Электрокапиллярные кривые ртутного электрода в растворах: 1 — 0,007 *N* NaF ; 1' — 0,007 *N* $\text{NaF} + 0,1 \text{ M}$ этилацетат; 2 — 0,1 *N* NaF ; 2' — 0,1 *N* $\text{NaF} + 0,1 \text{ M}$ этилацетат

вые пересекаются. Аналогичные закономерности наблюдались нами и при других концентрациях этилацетата.

Нетрудно показать, что пересечение $\Delta\sigma, \varphi$ -кривых (а следовательно, и Γ, φ -кривых, где Γ — адсорбция органического вещества) обусловлено эффектом высаливания*. В самом деле, исходя из уравнения [5],

$$\lg B_0 = \lg B_0^0 + kc, \quad (1)$$

где B_0^0 — константа адсорбционного равновесия в чистой воде, и адсорбционной изотермы [16]

$$B_0 c_{\text{орг}} = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta), \quad (2)$$

где $c_{\text{орг}}$ — концентрация органического вещества и a — аттракционная постоянная, можно оценить изменение степени заполнения поверхности θ под влиянием эффекта высаливания, а затем с помощью уравнения

$$\Delta\sigma = -RT\Gamma_{\infty} [\ln(1-\theta) + a\theta^2], \quad (3)$$

где Γ_{∞} — предельная адсорбция при $\theta=1$, оценить соответствующее изменение $\Delta\sigma$. Расчет по уравнениям (1)–(3) показывает, что при $a=1,15$,

* Как видно из рис. 3, ни одна из этих точек пересечения не соответствует потенциалу нулевого заряда (п.н.з.) в чистом растворе фона. Это еще раз опровергает метод Грина и Дамса [14], который был подвергнут критике в работе [4], но недавно вновь использован для определения п.н.з. медного электрода [15].

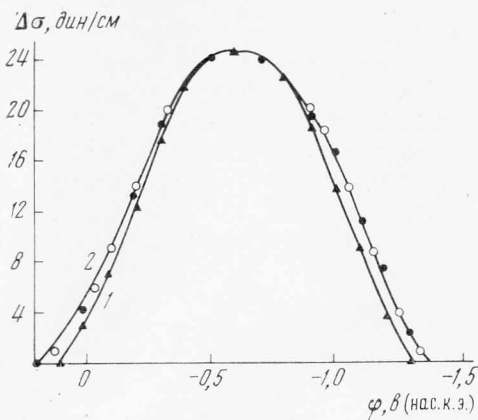


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость понижения пограничного натяжения от потенциала в растворе 0,1 *M* этилацетата на фоне: 1 — 0,05 *N* и 2 — 0,007 *N* NaF. Светлые точки на кривой 2 рассчитаны с помощью уравнений (9) и (10)

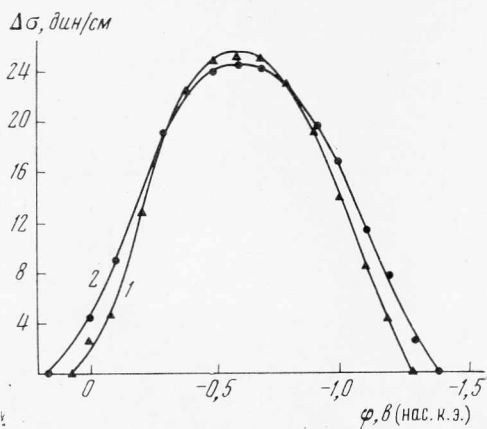


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость понижения пограничного натяжения от потенциала в растворе 0,1 *M* этилацетата на фоне: 1 — 0,1 *N* и 2 — 0,007 *N* NaF

$RT\Gamma_{\infty} = 1 \text{ мкдж/см}^2 = 10 \text{ дин/см}$ и $k = 0,3 \text{ л/моль}$ заданному значению $\theta_0 = 0,80$ (при $c = 0$) соответствует $\theta_{0,1} = 0,83$ (при $c = 0,1 \text{ N}$) и $\Delta(\Delta\sigma) = \Delta\sigma_{0,1} - \Delta\sigma_0 = 1,4 \text{ дин/см}$, а это практически совпадает с экспериментальным значением $\Delta(\Delta\sigma)$ в максимуме $\Delta\sigma, \varphi$ -кривых (рис. 3). При концентрации фона $c = 0,05 \text{ N}$ аналогичный расчет дает значение $\Delta(\Delta\sigma) = 0,3 \text{ дин/см}$, что уже близко к экспериментальной точности определения этой величины. Таким образом, влияние концентрации фона на адсорбцию органического вещества при отсутствии эффекта высаливания можно наблюдать лишь при концентрациях NaF меньших, чем 0,05 *N*.

В этих условиях для описания концентрационного эффекта фона можно воспользоваться моделью двух параллельных конденсаторов [17] с учетом зависимости емкостей C_0 (при $\theta = 0$) и C' (при $\theta = 1$) от концентрации электролита в соответствии с теорией Гуи — Чапмена — Грэма [18]. Такой подход, как и в работе [4], базируется на общем уравнении конгруэнтной изотермы

$$B(\varphi, c) \cdot c_{\text{орг}} = f(\Gamma), \quad (4)$$

но, в отличие от работы [4], учитывает зависимость C' от c , что становится необходимым в разбавленных растворах фона ($c \leq 0,05 \text{ N}$). При $c_{\text{орг}} = \text{const}$ из уравнения (4) следует:

$$\left(\frac{\partial \ln B}{\partial \varphi} \right)_c d\varphi + \left(\frac{\partial \ln B}{\partial \ln c} \right)_{\varphi} d \ln c = d \ln f(\Gamma), \quad (5)$$

откуда при $\Gamma = \text{const}$ получаем

$$\left(\frac{\partial \ln B}{\partial \varphi} \right)_c \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \ln c} \right)_{\Gamma} = - \left(\frac{\partial \ln B}{\partial \ln c} \right)_{\varphi} \quad (6)$$

Уравнение (6) показывает, что величина B , а следовательно, Γ и $\Delta\sigma$ не зависят от c , когда $(\partial \ln B / \partial \varphi)_c = 0$, т. е. при потенциале максимальной адсорбции. Рис. 2 подтверждает этот вывод.

Далее, из модели двух параллельных конденсаторов [17] следует, что

$$\left(\frac{\partial \ln B}{\partial \varphi} \right)_c = - \frac{\epsilon_0 - \epsilon'}{RT\Gamma_{\infty}} \quad (7)$$

где ϵ_0 и ϵ' — заряды поверхности соответственно при $\theta=0$ и $\theta=1$. С другой стороны, из этой же модели и теории диффузного слоя при условии $k=0$, но с учетом зависимости C' (а следовательно, и ϵ') от c по аналогии с выводом, приведенным в [4], получаем для 1,1-валентного электролита фона

$$\left(\frac{\partial \ln B}{\partial \ln c} \right)_{\varphi} = -\frac{1}{F\Gamma_{\infty}} [\sqrt{4A^2c + \epsilon_0^2} - \sqrt{4A^2c + (\epsilon')^2}], \quad (8)$$

где $A = \sqrt{DRT/2\pi}$. Подставляя (7) и (8) в (6) и выражая производную $(\partial\varphi/\partial \ln c)_{\Gamma}$, находим

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \ln c} \right)_{\Gamma} = -\frac{RT}{F} \cdot \frac{\sqrt{4A^2c + \epsilon_0^2} - \sqrt{4A^2c + (\epsilon')^2}}{\epsilon_0 - \epsilon'}. \quad (9)$$

Формула (9) показывает, что при $\epsilon_0^2 \gg 4A^2c$ и $(\epsilon')^2 \gg 4A^2c^*$

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \ln c} \right)_{\Gamma} \approx \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \ln c} \right)_{\Delta\sigma} \approx \pm \frac{RT}{F}$$

(«плюс» при $\epsilon_0 - \epsilon' < 0$ и «минус» при $\epsilon_0 - \epsilon' > 0$). Следовательно, при больших зарядах ϵ_0 и ϵ' и при $\Delta\sigma = \text{const}$ изменение концентрации 1,1-валентного электролита фона на порядок вызывает сдвиг потенциала ~ 58 мВ.

С помощью формулы (9) мы рассчитали среднее значение производной $(\partial\varphi/\partial \ln c)_{\Gamma}$ в интервале концентраций фона от 0,007 до 0,05 N , а затем по формуле

$$\Delta\varphi = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \ln c} \right)_{\Gamma} \cdot \Delta \ln c \quad (10)$$

сдвиг потенциала при $\Delta\sigma = \text{const}$, соответствующий переходу от 0,05 N к 0,007 N NaF. Далее, взяв за основу $\Delta\sigma$, φ -кривую в 0,1 M растворе этилацетата на фоне 0,05 N NaF и используя теоретические значения $\Delta\varphi$, мы рассчитали $\Delta\sigma$, φ -кривую для 0,1 M раствора этилацетата на фоне 0,007 N NaF. Как видно из рис. 2, рассчитанная этим способом $\Delta\sigma$, φ -кривая для 0,007 N раствора фона хорошо согласуется с опытной кривой.

Таким образом, влияние концентрации поверхностно-неактивного электролита фона на адсорбцию органического вещества при отсутствии эффекта высаливания (при концентрациях NaF $\leq 0,05 N$) может быть удовлетворительно описано, как это и предполагалось ранее [3, 4], исходя из модели двух параллельных конденсаторов и теории диффузного слоя.

Поступила
12 ноября 1973 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Б. Григорьев, Б. Б. Дамаскин, Сб. Новости электрохимии органических соединений, «Наука», М., 1968, стр. 66.
2. А. Б. Эршлер, Сб. Прогресс электрохимии органических соединений, «Наука», М., 1969, стр. 187.
3. Б. Б. Дамаскин, Е. В. Стенина, В. А. Юсупова, Н. В. Федорович, Электрохимия, 8, 1409 (1972).
4. Б. Б. Дамаскин, В. В. Батраков, Электрохимия, 10, 140 (1974).
5. О. Ю. Гусакова, Б. Б. Дамаскин, Н. В. Федорович, С. Д. Пирожков, Электрохимия, 10, 1112 (1974).
6. В. В. Батраков, Б. Б. Дамаскин, Ю. П. Ипатов, Электрохимия, 10, 144 (1974).
7. А. В. Городецкая, А. Н. Фрумкин, А. С. Титиевская, Ж. Физ. химии, 21, 675 (1974).
8. J. Lawrence, R. Parsons, R. Payne, J. Electroanal. Chem., 16, 193 (1968).
9. S. Trasatti, J. Electroanal. Chem., 31, 17 (1971).
10. J. Schiffrin, J. Electroanal. Chem., 23, 168 (1969).
11. J. Lawrence, D. Mohilner, J. Electrochem. Soc., 118, 259, 1596 (1971).

* В водных растворах при 25° С и при $c=0,01 N$ величина $4A^2c$ составляет приблизительно $1,4 \text{ мккул}^2/\text{см}^4$.