

КРИВЫЕ ЗАРЯЖЕНИЯ 2-ГО РОДА И ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ В ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

А. Н. Фрунжин, О. А. Петрий, Т. Я. Колотыркина

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

В соответствии с обобщенным понятием о заряде электрода $[^1]$ для платиновых металлов должно существовать два типа кривых заряжения. Обычные кривые заряжения, характеризующие зависимость между полным зарядом $Q' = -\Gamma_H$ (Γ_H — гиббсовская адсорбция водорода на электроде) и потенциалом ϕ при постоянном химическом потенциале ионов водорода ($\mu_{H^+} = \text{const}$), можно назвать кривыми заряжения 1-го рода. Интегрирование этих кривых позволяет найти электрокапиллярные кривые 1-го рода (с точностью до константы интегрирования) $[^2]$. Способы получения кривых заряжения 1-го рода общеизвестны $[^3]$. Соответственно производную $(\partial Q' / \partial \phi)_{\mu_{H^+}} = -(\partial \Gamma_H / \partial \phi)_{\mu_{H^+}}$ можно назвать дифференциальной емкостью 1-го рода. В литературе эта величина обычно называется поляризационной или полной емкостью электрода. Кривые заряжения 2-го рода представляют собой зависимость между полным зарядом $Q'' = \Gamma_{H^+}$ (Γ_{H^+} — гиббсовская адсорбция ионов водорода на электроде) и потенциалом при постоянном химическом потенциале водорода в системе ($\mu_H = \text{const}$). Интегрирование этих кривых приводит к электрокапиллярным кривым 2-го

рода. Величину $(\partial Q''/\partial \varphi)_{\text{нн}} = (\partial \Gamma_{\text{н}^+}/\partial \varphi)_{\text{нн}}$ можно назвать дифференциальной емкостью 2-го рода (она может быть приравнена емкости двойного слоя в растворе с избытком постороннего неактивного электролита).

Для получения кривых заряжения 2-го рода можно воспользоваться методом потенциометрического титрования с большим индикаторным платиновым электродом [4-6]. Однако до сих пор этот метод применялся лишь при давлении водорода, равном атмосферному ($p_{\text{H}_2}=1$), т. е. при $\varphi_r=0$, где φ_r — потенциал, отнесенный к обратимому водородному электроду в том же растворе. Кривые заряжения 2-го рода для $\varphi_r>0$ были рассчитаны [2] из $\Gamma_{\text{н}^+}$, φ_r -кривых, относящихся к кислым (рН 1,5—3) и щелочным (рН 11—12) растворам. Значения $\Gamma_{\text{н}^+}$ в интервале рН 3—11 получены интерполяцией. С целью более детального выяснения структуры двойного слоя на платиновых металлах и ее зависимости от рН раствора представляет интерес разработка метода получения кривых заряжения 2-го рода для всего интервала рН в области анодных φ_r .

Простейший способ измерения таких кривых состоит в использовании смесей водорода с инертными газами. Снижая парциальное давление водорода в смеси, можно провести потенциометрическое титрование с большим индикаторным электродом при $\varphi_r>0$. Дальнейшая обработка результатов в этом случае проводится так же, как и ранее [4-6]. Недостатком такого метода является то, что его применимость практически ограничена $p_{\text{H}_2}\sim 10^{-4}$ атм, т. е. $\varphi_r<0,12$ в.

Представим мысленно, что Pt/Pt-электрод находится в контакте с раствором, содержащим кислоту НА и избыток соли СА. Этот электрод отделен от электрода сравнения, в качестве которого используем Pt/Pt-электрод при $p_{\text{H}_2}=1$ атм, мембраной, проницаемой для ионов H_3O^+ , но не для молекул H_2 . С помощью потенциостата зададим рабочему электроду некоторое значение $\varphi_r=\text{const}$. При добавлении порции подщелоченного раствора СА+СОН к исследуемому раствору в цепи потенциостата возникнет ток, который во времени должен упасть до нуля. Прошедшее количество электричества составляет $\Delta Q''=\Delta \Gamma_{\text{н}^+}$. Если измерять потенциал рабочего электрода относительно некоторого постоянного электрода сравнения, то получим, очевидно, зависимость между Q'' и φ , т. е. кривую заряжения 2-го рода. Подобные измерения можно было бы выполнить при различных φ_r . Для непосредственного осуществления этих измерений необходима мембрана, проницаемая для H_3O^+ и не проницаемая для H_2 , которая принципиально вполне возможна, но в настоящее время не отработана применительно к условиям поставленной задачи. Описанный опыт был бы интересен как некий прием, который позволил бы непосредственно получить кривые заряжения 2-го рода.

Практически осуществимый путь построения кривых заряжения 2-го рода состоит в проведении потенциометрического титрования в изоэлектрических условиях. Ячейка для титрования в изоэлектрических условиях показана на рис. 1. В центральную часть этой ячейки введен стеклянный электрод, что позволяет фиксировать рН раствора. С помощью системы бюреток в ячейку можно добавлять подщелоченный или подкисленный растворы, тщательно продутые инертным газом. Состав раствора следует подбирать так, чтобы концентрация нейтральной соли значительно превышала концентрацию НА или СОН и сохранялась постоянной в ходе титрования. Насыщенный каломельный электрод служит для определения потенциала рабочего электрода.

Предварительно рабочему электроду сообщается определенное значение потенциала. Для осуществления изоэлектрических условий необходимо, чтобы величина потенциала по шкале φ_r в исходном растворе превышала $\sim 0,04$ в [7]. После добавления определенного количества щелочного раствора фиксируется рН раствора в рабочей части ячейки и потенциал рабочего электрода. Таким образом, с помощью потенциометрического титрования в изоэлектрических условиях можно провести непосредственно де-

тальные измерения величин изоэлектрических сдвигов потенциала, которые ранее находились путем замены раствора с некоторым значением рН на раствор с другим значением рН, т. е. лишь вблизи некоторого значения рН. Переход от ранее применявшегося метода к описанному здесь соответствует переходу от определения производной $(\partial\varphi_r/\partial\mu_{H^+})_{Q'}$ при разных, заранее заданных значениях μ_{H^+} , к непосредственному определению φ_r , μ_{H^+} -зависимости при том же условии $Q'=\text{const}$. В частности, проводя титрование при исходном φ_r , отвечающем $Q'=0$, можно найти зависимости потенциала нулевого полного заряда от рН раствора.

Зная изоэлектрические сдвиги потенциала при различных исходных φ_r и кривую заряжения 1-го рода при каком-либо одном значении рН, можно далее построить кривые заряжения, отвечающие другим значениям рН. По на-

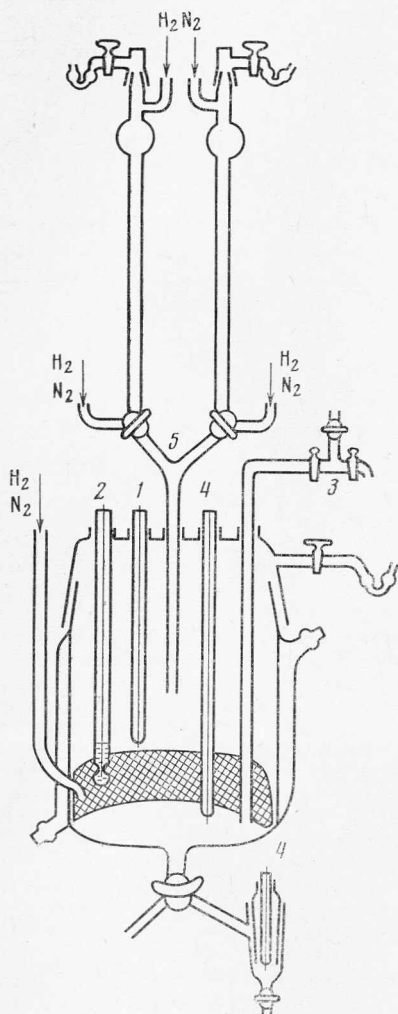


Рис. 1

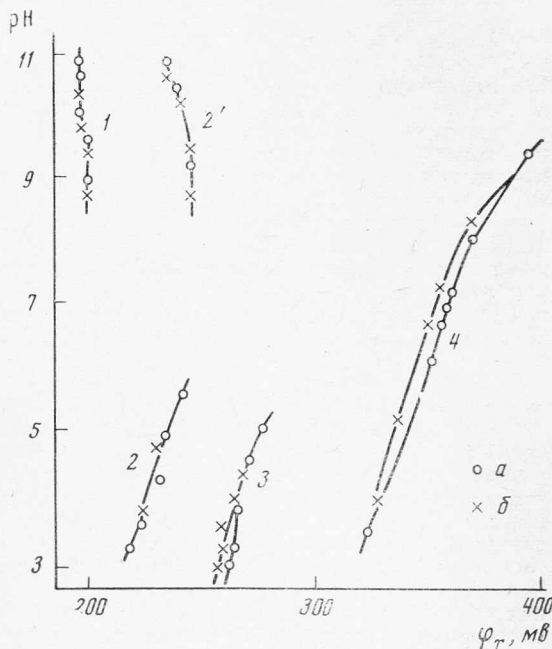


Рис. 2

Рис. 1. Ячейка для потенциометрического титрования в изоэлектрических условиях: 1 — рабочий электрод; 2 — стеклянный электрод; 3 — соединительный мостик к каломельному электроду; 4 — вспомогательные электроды; 5 — система бюреток

Рис. 2. Зависимости потенциала Pt/Pt-электрода от рН раствора в 0,1 N Na_2SO_4 в изоэлектрических условиях. Кривая 4 получена в растворе с добавкой 10^{-3} N H_3PO_4 . а — кривые, полученные при титровании кислого раствора щелочными; б — при титровании щелочного раствора кислым. Кривые 2 и 2' отвечают одному и тому же полному заряду

клону кривых заряжения 1-го рода и соответствующим величинам изоэлектрических сдвигов потенциала проводится расчет зависимости Γ_{H^+} от φ_r в растворах с разными значениями рН по формуле, которая использовалась ранее [7-11]:

$$\left(\frac{\partial\Gamma_{H^+}}{\partial\varphi_r}\right)_{\mu_{H^+}} = -\left(\frac{\partial\varphi_r}{\partial\mu_{H^+}}\right)_{Q'} \left(\frac{\partial Q'}{\partial\varphi_r}\right)_{\mu_{H^+}}. \quad (1)$$

Сечения семейства Γ_{H^+} , φ_r -кривых, отвечающие $\varphi_r = \text{const}$, представляют собой кривые заряжения 2-го рода. В качестве констант интегрирования при расчете Γ_{H^+} , φ_r -кривых можно использовать величины Γ_{H^+} , найденные методом потенциометрического титрования при $\varphi_r = 0$.

Добавленное в изoeлектрических условиях количество щелочи, исправленное в случае надобности на «холостой» опыт *, численно равно изменению гиббсовской адсорбции ионов водорода $\Delta\Gamma_{H^+}$ при изменении рН раствора и постоянстве полного заряда поверхности Q' . Таким образом, потенциометрическое титрование в изoeлектрических условиях позволяет найти производные $(\partial\Gamma_{H^+}/\partial\mu_{H^+})_{Q'}$ или $(\partial\Gamma_{H^+}/\partial\varphi_r)_{Q'}$, которые ранее не определялись. Согласно уравнению Гиббса,

$$(\partial\Gamma_{H^+}/\partial\varphi_r)_{Q'} = -(\partial Q/\partial\mu_{H^+})_{\Gamma_{H^+}}. \quad (2)$$

Зная величины $\Delta\Gamma_{H^+}$, кривые заряжения 1-го рода и Γ_{H^+} , φ_r -кривую при каком-либо одном значении рН, можно далее рассчитать кривые заряжения 2-го рода. Совпадение этих кривых с кривыми, рассчитанными первым способом может служить подтверждением правильности проводимых расчетов, хотя и не является проверкой какого-либо термодинамического соотношения.

С целью отработки методики потенциометрического титрования в изoeлектрических условиях была изучена система Pt/Pt-электрод — 0,1 N Na_2SO_4 . Pt/Pt-электрод был приготовлен таким же образом, как и для определения изoeлектрических сдвигов потенциала [7], и имел истинную поверхность 5–8 м².

При проведении измерений был обнаружен гистерезис между кривыми прямого и обратного титрования, если при титровании осуществлялся переход через рН 7. По-видимому, в нейтральных и близких к ним растворах не достигается полное выравнивание концентрации H^+ и OH^- ионов у различных участков электрода. Действительно, такое выравнивание может происходить за счет диффузионных процессов в растворе или (и) за счет протекания тока между различными участками электрода, имеющими разные потенциалы. Однако, в нейтральных растворах скорости диффузионных процессов малы из-за малости концентраций H^+ и OH^- . Выравнивание же концентраций H^+ и OH^- по второму механизму также не происходит, поскольку при одном и том же потенциале платинового электрода различные его участки могут в принципе находиться в контакте с растворами, имеющими разные значения рН. При этом различия в μ_{H^+} компенсируются различиями в μ_{OH^-} .

Для того чтобы провести титрование в условиях полного выравнивания рН, рабочий электрод располагался кольцом по периферии ячейки, а щелочной и кислый растворы подводились из бюретки в центр ячейки. Титрование проводилось при перемешивании раствора током инертного газа. Первоначально рН изменялось в узких пределах. Если при возвращении к исходному значению рН электрод приобретал исходный потенциал, то это свидетельствовало об обратимом изменении состояния системы в ходе титрования. Тогда при следующем титровании амплитуда изменения рН увеличивалась в сторону приближения к рН 7. Таким путем обратимое изменение потенциала удалось получить в интервале рН 3–5,5 и 9–11 (рис. 2). Зависимость φ_r от рН при рН 5,5–9 приходилось бы получать интерполяцией. При этом для определения φ_r , рН-кривой в щелочных растворах, соответствующей φ_r , рН-кривой в кислой среде (или наоборот), измеряли сдвиг потенциала при резком переходе от кислого к щелочному раствору.

Полученные разработанным методом изoeлектрические сдвиги при крайних значениях рН находятся в соответствии с найденными ранее [12, 13].

Измерения при рН вблизи 7 оказались возможными, когда к титруемому раствору в целях придания буферности было добавлено 10^{-3} N H_3PO_4 (рис. 2). Существует, однако, некоторая опасность влияния специфически адсорбирующихся ионов фосфорной кислоты [14] на измеряемые сдвиги потенциала. Поэтому полностью корректные результаты этот прием позволит получить в присутствии более сильно специфически адсорбирующихся ионов Cl^- и Br^- .

* Как следует из работ [5, 6], исправления на «холостой» опыт существенны при $\text{pH} < 3,5$ и $> 11,5$.

Проведенные в настоящей работе измерения показывают, что метод потенциометрического титрования в изоэлектрических условиях может явиться основой для детального изучения влияния рН на структуру поверхностного слоя платиновых металлов.

Поступила
25 декабря 1973 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Б. Б. Дамаскин, Электрохимия, 6, 614 (1970); A. N. Frumkin, O. A. Petrii, B. B. Damaskin, J. Electroanal. Chem., 27, 81 (1970).
2. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Докл. АН СССР, 196, 1387 (1971).
3. A. N. Frumkin, Adv. Electrochem. and Electrochem. Engng, 3, 287 (1963).
4. А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР. Отд. матем. и естеств. наук, сер. хим., 773 (1936); A. Frumkin, A. Schlygin, Acta Physicochim. URSS, 5, 819 (1936).
5. Р. Нотоя, О. А. Петрий, С. Я. Васина, А. Н. Фрумкин, Электрохимия, 8, 904 (1972).
6. О. А. Петрий, Т. Я. Колотыркина, Электрохимия, 9, 254 (1973).
7. О. А. Петрий, Р. В. Марвет, А. Н. Фрумкин, Электрохимия, 3, 116 (1967).
8. А. Н. Фрумкин, Электрохимия, 2, 387 (1966).
9. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Р. В. Марвет, Электрохимия, 3, 1311 (1967). J. Electroanal. Chem., 12, 504 (1966).
10. A. N. Frumkin, O. A. Petrii, A. M. Kossaya, V. S. Entina, V. V. Topolev, J. Electroanal. Chem., 16, 175 (1968).
11. A. N. Frumkin, O. A. Petry, Electrochim. Acta, 15, 391 (1970).
12. О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, Ю. Г. Котлов, Электрохимия, 4, 774 (1968); O. Petrii, A. Frumkin, Ju. Kotlov, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 16, 367 (1968).
13. О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, Ю. Г. Котлов, Электрохимия, 5, 476 (1969).
14. V. E. Kazarinov, N. A. Balashova, Coll. Czech. Chem. Commun., 30, 4184 (1965).