

УДК 541.135.5—183 : 547

ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Б. Б. Дамаскин

Среди различных прямых и косвенных методов изучения адсорбции органических веществ на поверхности электродов наибольшее распространение получили методы измерения пограничного натяжения (σ) и дифференциальной емкости (C) в зависимости от потенциала электрода (ϕ). Подавляющее большинство этих данных получено для границы раздела ртуть/водные растворы с небольшими добавками органических соединений. В связи с этим излагаемая ниже теория адсорбции органических соединений, в основном, базируется на экспериментальных данных, полученных для ртутного электрода методом измерения σ , ϕ - и C , ϕ -кривых.

Начиная с работ Гуи^{1,2} и Фрумкина^{3,4}, метод измерения электрокапиллярных кривых широко использовался вплоть до настоящего времени для изучения адсорбции на ртутном электроде самых различных органических соединений^{5—20}.

Как видно из рис. 1, взятого из работы Гуи¹, адсорбция органического соединения (в данном случае амилового спирта) заметно снижает пограничное натяжение ртути, причем снижение σ максимально вблизи точки нулевого заряда (т. н. з.) в растворе неорганического электролита и уменьшается с ростом отрицательного или положительного заряда поверхности. В большинстве случаев при достаточно отрицательном или положительном заряде снижение пограничного натяжения под влиянием добавки органического вещества не наблюдается и электрокапиллярная кривая с добавкой совпадет с σ , ϕ -кривой, измеренной в растворе фона (рис. 1). Согласно адсорбционному уравнению Гиббса

$$d\sigma = -RT\Gamma d \ln c \quad (1)$$

где Γ и c — адсорбция и концентрация органического вещества, это означает, что при больших зарядах поверхности наступает десорбция органических молекул с поверхности электрода. Качественно этот эффект связан с заменой прослойки из органических молекул, обладающей малой диэлектрической постоянной, прослойкой из молекул воды, у которой диэлектрическая постоянная заметно больше.

На рис. 2 приведены σ , ϕ -кривые, измеренные Смирновым и Демчуком²¹ в 0,2 M водном растворе NaI с 0,1 M добавкой *n*-C₅H₁₁OH в широком интервале потенциалов вплоть до разряда ионов Na⁺, сопровождающегося образованием амальгамы натрия. По мнению авторов, расходжение электрокапиллярных кривых при сильно отрицательных потенциалах имеет ту же природу, что и вблизи т. н. з. ртути, а именно связано с адсорбцией амилового спирта вблизи т. н. з. амальгамы натрия.

Количественная теория влияния электрического поля на адсорбцию нейтральных молекул была развита Фрумкиным²². Согласно Фрумкину,

при учете сил притяжения между адсорбирующими молекулами снижение пограничного натяжения ($\Delta\sigma$), степень заполнения поверхности ($\theta = \Gamma/\Gamma_\infty$) органическим веществом оказываются связанными следующим соотношением:

$$\Delta\sigma = -A [\ln(1-\theta) + a\theta^2] \quad (2)$$

где A и a — константы, причем $A = RT\Gamma_\infty$, тогда как a является мерой взаимодействия между адсорбированными частицами (аттракционная постоянная).

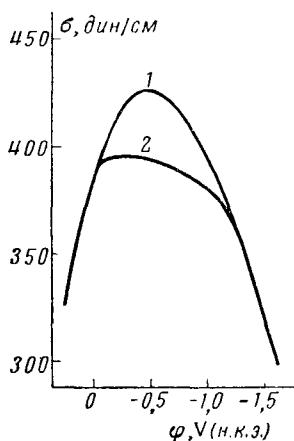


Рис. 1. Электрокапиллярные кривые в растворах: 1 — 1 N Na_2SO_4 ; 2 — 1 N $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ M C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ (по данным¹)

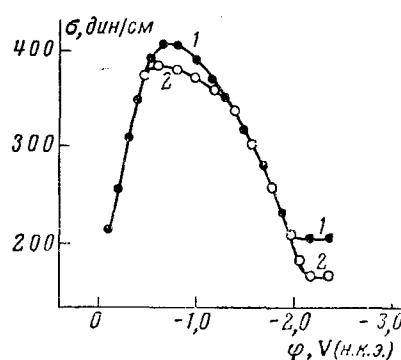


Рис. 2. Электрокапиллярные кривые в растворах: 1 — 0,2 M NaI ; 2 — 0,2 M $\text{NaI} + 0,1 \text{ M C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ (по данным²¹)

Из уравнения (2) и уравнения Гиббса (1) нетрудно получить уравнение адсорбционной изотермы:

$$Bc = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta) \quad (3)$$

где B — константа адсорбционного равновесия, определяющая зависимость адсорбции от потенциала электрода. Уравнение (3) получило название изотермы Фрумкина.

Для нахождения явной зависимости B от φ Фрумкин предположил, что границу между электродом и раствором можно представить в виде двух параллельно соединенных конденсаторов: между обкладками одного из них находятся только молекулы органического вещества, а между обкладками другого — только молекулы растворителя (воды). В этом случае заряд электрода (e) можно представить в виде:

$$e = \varepsilon_0(1-\theta) + C'\theta(\varphi - \varphi_N) \quad (4)$$

где $\varepsilon_0 = \int_0^\Psi C_0 d\varphi$; C_0 и C' — емкости двойного слоя соответственного при $\theta = 0$ и $\theta = 1$; φ — потенциал, отсчитанный от т.н.з. при $\theta = 0$ и φ_N — сдвиг т.н.з. при переходе от $\theta = 0$ к $\theta = 1$.

Сочетание уравнения (4) с основным уравнением электрокапиллярности:

$$d\sigma = -\epsilon d\varphi - RT \Gamma d \ln c \quad (5)$$

приводит к следующей зависимости B от потенциала:

$$B = B_0 \exp \left[-\frac{E + C' \varphi \left(\Phi_N - \frac{\Phi}{2} \right)}{A} \right] \quad (6)$$

где $E = \int_0^\varphi \epsilon_0 d\varphi$, т. е. снижение σ под действием адсорбции только неорганических ионов.

Использование уравнений (6) и (3) дает возможность рассчитать зависимость степени заполнения θ от потенциала φ , а затем по уравнению (2) найти величину снижения пограничного натяжения под влиянием адсорбции на поверхности электрода органических молекул. Такие расчеты для случая адсорбции на ртути *трет.-C₅H₁₁OH* из 1 N раствора NaCl были выполнены Фрумкиным²² и показали хорошее согласие между рассчитанными и экспериментально измеренными σ , φ -кривыми.

Однако уже в этих опытах более детальное сравнение рассчитанных и опытных σ , φ -кривых показало, что излом на электрокапиллярных кривых при $\epsilon > 0$ выражен более резко, чем это следовало из теории. Этот результат был объяснен²² уменьшением с ростом θ площади, приходящейся на одну адсорбированную молекулу спирта, что эквивалентно параболической зависимости от потенциала аттракционной постоянной a .

В теории Батлера²³ была сделана попытка объяснить электрокапиллярные кривые на основании молекулярных свойств адсорбирующихся веществ, в частности, учитывая поляризуемость органических молекул. Однако для моментов адсорбированных молекул теория опытные данные по пограничному натяжению. Кроме того, эта теория давала неправильную зависимость адсорбции органического вещества от его концентрации в растворе, так как основывалась на предположении о справедливости закона Генри.

определения дипольных Батлера использовала опыты на основе Na_2SO_4 и в 1 N растворе Na_2SO_4 , насыщенном *n*- $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ (по данным²⁴)

Дальнейшее развитие теории адсорбции органических соединений могло быть осуществлено на основании экспериментальных данных по измерению дифференциальной емкости ртутного электрода в присутствии органических добавок, поскольку дифференциальная емкость является значительно более чувствительной функцией изменения строения двойного слоя, чем пограничное натяжение²⁴. Исходя из электрокапиллярных данных и учитывая уравнение Липпмана, на кривых дифференциальной емкости в присутствии добавок органических веществ следовало ожидать области низких значений емкости (порядка 4—5 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$), ограниченной с обеих сторон десорбционными пиками. Действительно, как было впервые показано Проскурниным и Фрумкиным²⁴, C , φ -кривые в присутствии *n*-октилового спирта имеют указанную форму (рис. 3). Аналогичной формы кривые емкости были получены в дальнейшем ра-

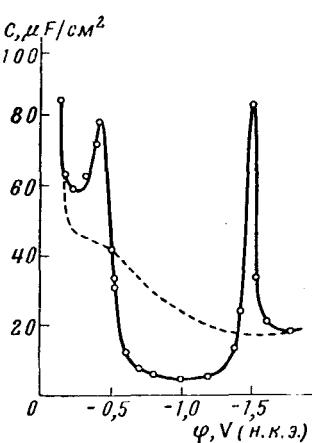


Рис. 3. Кривые дифференциальной емкости в 1 N растворе Na_2SO_4 и в 1 N растворе Na_2SO_4 , насыщенном *n*- $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ (по данным²⁴)

дом других исследователей. Таким образом, начиная с работы Проскурнина и Фрумкина²⁴, метод измерения дифференциальной емкости стал широко использоваться для изучения адсорбции на ртути самых различных органических веществ²⁵⁻⁴⁴.

Однако количественное использование полученных данных ограничивалось практически только областью потенциалов максимальной адсорбции, где на C , ф-кривой в присутствии органических веществ наблюдается снижение емкости (рис. 3) и где между емкостью и степенью заполнения поверхности оказывается справедливым соотношение:

$$C = C_0(1 - \theta) + C' \theta \quad (7)$$

Именно это уравнение использовалось в работах^{34, 38, 42} для расчета изотерм адсорбции на ртути различных органических соединений. В последнее время зависимость емкости при потенциале максимальной адсорбции от степени заполнения была использована Добреньковым для развития теории адсорбции одновременно двух органических веществ на поверхности электрода^{45, 46}.

Для интерпретации полной кривой дифференциальной емкости в присутствии органического вещества необходимо выбрать независимую электрическую переменную и определенное уравнение изотермы адсорбции. Возникшая дискуссия по этим вопросам⁴⁷⁻⁴⁹ заставляет остановиться на них более подробно.

1. ВЫБОР ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПЕРЕМЕННОЙ

В качестве электрической переменной при изучении адсорбции на электродах органических веществ можно выбрать либо потенциал электрода²², либо его заряд⁴⁷.

Предположим вначале, что опытная зависимость адсорбции органического вещества Γ от его объемной концентрации и потенциала может быть записана в виде:

$$Bc = f(\Gamma) \quad (8)$$

где B — некоторая функция только от φ и $f(\Gamma)$ — функция только от Γ . В этих условиях, очевидно, в качестве независимой электрической переменной целесообразно выбрать потенциал, так как форма изотермы (8) в безразмерных координатах не будет зависеть от φ . Из (8) следует:

$$\frac{d \ln B}{d \varphi} = - \left(\frac{\partial \ln c}{\partial \varphi} \right)_\Gamma = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \Gamma} \right)_\varphi \quad (9)$$

где второе равенство вытекает из основного уравнения электрокапиллярности (5). Интегрируя (9), находим:

$$\epsilon = RT \left(\frac{d \ln B}{d \varphi} \right) \Gamma + \epsilon_0 = A \left(\frac{d \ln B}{d \varphi} \right) \theta + \epsilon_0 \quad (10)$$

где, как и прежде, $A = RT\Gamma_\infty$.

Обозначим заряд при $\theta=1$ и заданном потенциале через ϵ' , тогда

$$\epsilon' = A \left(\frac{d \ln B}{d \varphi} \right) + \epsilon_0 \quad (11)$$

Из уравнений (10) и (11) следует:

$$\epsilon = \epsilon_0(1 - \theta) + \epsilon' \theta \quad (12)$$

Дифференцируя уравнение (12) по потенциальному при $\theta = \text{const}$, получим уравнение (7). Таким образом, запись изотермы адсорбции в форме уравнения (8) и, следовательно, выбор в качестве независимой электрической переменной потенциала электрода соответствует модели двойного электрического слоя, ранее предложенной Фрумкиным²².

Если в качестве первого приближения предположить, что емкость C_0 не зависит от φ , то очевидно $\varepsilon_0 = C_0\varphi$ и из уравнения (4) при $\varepsilon = 0$ получим:

$$\varphi_{\varepsilon=0} = \frac{\varphi_N \theta}{\frac{C_0}{C'}(1-\theta)+\theta} \quad (13)$$

где $\varphi_{\varepsilon=0}$ представляет собой значение т. н. з. при данном θ , отсчитанное от т. н. з. при $\theta = 0$, т. е. адсорбционный скачок потенциала. Как видно из уравнения (13), зависимость $\varphi_{\varepsilon=0}$ от θ (или от Γ) при выборе в качестве электрической переменной потенциала не является линейной и отклоняется от линейной тем сильнее, чем больше отношение C_0/C' .

Предположим теперь, что опытные данные могут быть описаны уравнением вида

$$Gc = f(\Gamma) \quad (14)$$

где G — некоторая функция только от ε и $f(\Gamma)$ — функция только от Γ . В этом случае в качестве независимой электрической переменной целесообразно выбрать заряд электрода, так как форма изотермы (14) в безразмерных координатах не будет зависеть от ε . Из уравнения (14) следует:

$$\frac{d \ln G}{d \varepsilon} = - \left(\frac{\partial \ln c}{\partial \varepsilon} \right)_\Gamma = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \Gamma} \right)_\varepsilon \quad (15)$$

где второе равенство вытекает из основного уравнения электрокапиллярности, записанного при $\varepsilon = \text{const}$ ⁵⁰. Интегрируя (15), находим:

$$\varphi = -RT \left(\frac{d \ln G}{d \varepsilon} \right) \Gamma + \varphi_0 = -A \left(\frac{d \ln G}{d \varepsilon} \right) \theta + \varphi_0 \quad (16)$$

где φ_0 — значение φ при $\theta = 0$, соответствующее заданному заряду ε .

Если обозначить потенциал при заданном ε и при $\theta = 1$ через φ' , то

$$\varphi' = -A \left(\frac{d \ln G}{d \varepsilon} \right) + \varphi_0 \quad (17)$$

Из уравнений (16) и (17) следует:

$$\varphi = \varphi_0(1-\theta) + \varphi'\theta \quad (18)$$

Дифференцируя (18) по ε при $\theta = \text{const}$, получим

$$\frac{1}{C} = \frac{1-\theta}{C_0} + \frac{\theta}{C'} \quad (19)$$

Таким образом, запись изотермы адсорбции в форме уравнения (14) и, следовательно, выбор в качестве независимой электрической переменной заряда электрода, соответствует последовательному соединению двух конденсаторов с емкостями $C_0/(1-\theta)$ и C'/θ . Физическая интерпретация такой модели представляется для нас затруднительной.

С другой стороны, если емкости C_0 и C' не зависят от ϵ , то очевидно, что $\phi_0 = \epsilon/C_0$ и $\phi' = \epsilon/C' + \varphi$. В этом случае уравнение (18) можно переписать в виде:

$$\epsilon = \frac{\varphi - \theta\phi_N}{\frac{1-\theta}{C_0} + \frac{\theta}{C'}} \quad (20)$$

Полагая в уравнении (20) $\epsilon=0$, получим линейную зависимость адсорбционного скачка потенциала от θ (или от Γ):

$$\Phi_{\epsilon=0} = \theta\phi_N \quad (21)$$

Таким образом, зависимость адсорбционных скачков потенциала от Γ позволяет решить, осуществляется ли условие (8) или (14) и, следова-

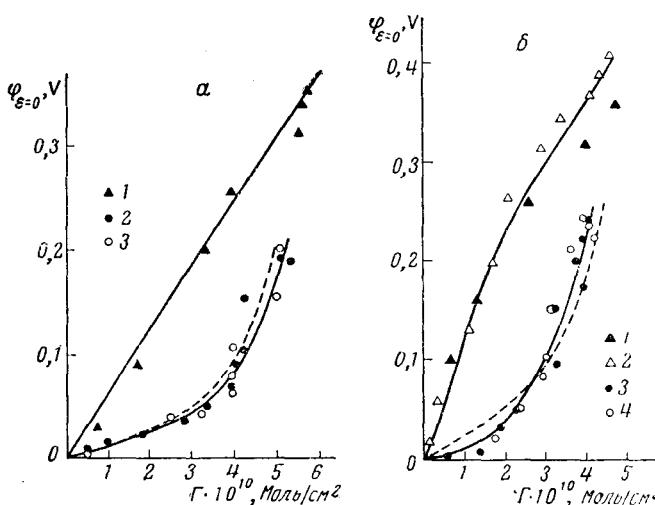


Рис. 4. Зависимость адсорбционного скачка потенциала от величины адсорбции органического вещества: *а* — адсорбция $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{COOH}$: 1 — на границе раствор/воздух, фон $0,01\text{ N H}_2\text{SO}_4$; 2 и 3 — на границе ртуть/раствор (2 — фон $0,01\text{ N H}_2\text{SO}_4$; 3 — фон $1\text{ N Na}_2\text{SO}_4 + 0,01\text{ N H}_2\text{SO}_4$); пунктир — расчет по уравнению (13) при $\phi_N = 0,2\text{ V}$, $\Gamma_\infty = 5 \cdot 10^{-10}\text{ M/cm}^2$ и $C_0/C' = 5$. *б* — адсорбция $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$: 1 и 2 — на границе раствор/воздух (1 — фон $0,05\text{ N KOH}$; 2 — фон $1\text{ N Na}_2\text{SO}_4 + 0,05\text{ N KOH}$); 3 и 4 — на границе ртуть/раствор (3 — фон $0,05\text{ N KOH}$; 4 — фон $1\text{ N Na}_2\text{SO}_4 + 0,05\text{ N KOH}$); пунктир — расчет по уравнению (13) при $\phi_N = 0,4\text{ V}$, $\Gamma_\infty = 5 \cdot 10^{-10}\text{ M/cm}^2$ и $C_0/C' = 5$.

тельно, выбор какой из электрических переменных (φ или ϵ) является более целесообразным при изучении адсорбции органического вещества на границе раздела фаз.

На рис. 4 приведены зависимости $\Phi_{\epsilon=0}$ от Γ в случае адсорбции $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ и $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$ на границах раздела ртуть/раствор и раствор/воздух⁵¹. Как видно из рис. 4, соотношение между $\Phi_{\epsilon=0}$ и Γ на границе ртуть/раствор независимо от концентрации фона хорошо согласуется с уравнением (13) и резко отклоняется от прямолинейной зависимости, предсказываемой уравнением (21). В то же время на границе раствор/воздух

/воздух указанная зависимость приблизительно следует уравнению (21) *. Аналогичные результаты были получены нами также в случае адсорбции на обеих границах $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ и $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$.

Из полученных результатов следует, что как по физической интерпретации модели двойного слоя, так и по экспериментальной зависимости адсорбционных скачков потенциала от величины адсорбции в качестве электрической переменной при изучении адсорбции органических соединений на границе ртуть/раствор следует выбирать потенциал электрода, а не его заряд.

2. ВЫБОР ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ

Поскольку опытные изотермы адсорбции органических соединений могут иметь как форму логарифмической кривой, так и характерную S-образную форму (рис. 5), то при выборе уравнения адсорбционной изотермы имеет смысл рассматривать лишь те уравнения, которые в зависимости от некоторой величины a (аттракционной постоянной) могут передать различные формы опытных изотерм. Этому условию удовлетворяют следующие уравнения адсорбционных изотерм:

1) изотерма Фрумкина — уравнение (3);

2) изотерма де-Бура⁵²:

$$Bc = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-2a\theta) \quad (22)$$

3) изотерма Парсонса⁴⁷:

$$Bc = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left[\frac{2-\theta}{(1-\theta)^2}\right] \exp(-2a\theta) \quad (23)$$

4) обобщенное уравнение изотермы Фрумкина:

$$Bc = \frac{\theta}{(1-\theta)^n} \exp(-2a\theta) \quad (24)$$

Рис. 5. Изотермы адсорбции на ртути:
1 — катионов триэтиламмония; 2 — третичного амилового спирта (по данным^{42, 43})

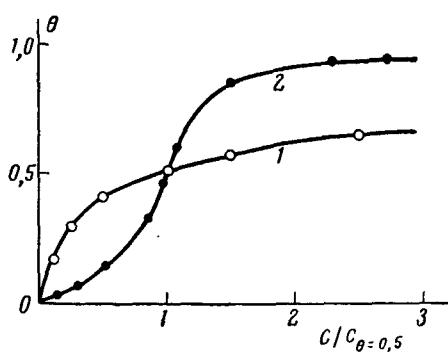
полученное автором⁵³ и учитывающее как силы взаимодействия между адсорбированными молекулами органического вещества (через величину a), так и вытеснение одной адсорбирующейся частицей n молекул растворителя (воды).

Помимо теоретического обоснования того или иного вида уравнения изотермы адсорбции^{47, 48}, по-видимому, определяющее значение должны иметь критерии экспериментального характера. Такие критерии были предложены Парсонсом⁴⁷ и Тедорадзе⁵⁴, однако, как было показано в⁵⁵, они не позволяют сделать выбор между записанными нами четырьмя уравнениями адсорбционных изотерм. Рассмотрим в связи с этим критерий, позволяющий сделать такой выбор.

Как нетрудно видеть, все записанные нами уравнения имеют вид:

$$Bc = F(\theta) \exp(-2a\theta) \quad (25)$$

* Некоторые отклонения зависимости $\Phi_{\epsilon=0} - \Gamma$ от прямолинейной в случае границы раствор/воздух могут быть связаны с изменением ориентации адсорбированных молекул с ростом Г.



где $F(\theta)$ — некоторая функция от θ , независящая от a . Логарифмируя (25), а затем дифференцируя по θ при $\varphi = \text{const}$, получим:

$$\left(\frac{\partial \ln c}{\partial \theta} \right)_{\varphi} = \frac{d \ln F(\theta)}{d \theta} - 2a \quad (26)$$

Как показывает анализ, при некотором значении $\theta = \theta^*$, определяемом из условия

$$\frac{d^2 \ln F(\theta)}{d \theta^2} = 0 \quad (27)$$

зависимость $(\partial \ln c / \partial \theta)_{\varphi}$ от θ проходит через минимум, положение которого обуславливается только функцией $F(\theta)$ и не зависит от аттракционной постоянной a .

Как было показано в ⁵⁵, значения θ^* для уравнений (3), (22), (23) и (24) соответственно равны: 0,500; 0,333; 0,215 и $1/(1 + \sqrt{n})$. Таким образом, положение минимума на опытных кривых зависимости величины $(\partial \ln c / \partial \theta)_{\varphi}$ от θ может служить удобным критерием при выборе одной из четырех записанных изотерм. С помощью данного метода практически неразличимы остаются только уравнение де-Бура (22) от уравнения (24) при $n=4$.

Для получения экспериментальных кривых зависимости $(\partial \ln c / \partial \theta)_{\varphi}$ поступают следующим образом. Вначале, используя значения емкости в минимуме C , ф-кривых, с помощью уравнения (7), справедливого как мы видели, для любой изотермы вида (8) или (25), строят изотерму адсорбции $\theta - c$. Так как $\frac{d \ln c}{d \theta} = \frac{dc}{c \cdot d \theta}$, то по наклону этой изотермы при различных θ находят величины $(\partial \ln c / \partial \theta)_{\varphi}$ и строят кривую $(\partial \ln c / \partial \theta)_{\varphi} - \theta$.

Характерные кривые, полученные в случае адсорбции на ртутном электроде анилина, нормального амиламина и третичного амилового спирта, приведены на рис. 6. Как видно из рис. 6, минимум на этих кривых соответствует $\theta^* \approx 0,5$, и, следовательно, адсорбция этих соединений подчиняется изотерме Фрумкина (3). Аналогичные кривые зависимости $(\frac{\partial \ln c}{\partial \theta})_{\varphi}$ от

θ были получены также для нормального пропилового спирта, нормального и изо-амиловых спиртов, изоамиламина, катионов тетрабутиламмония и фенола. Для всех этих соединений опытные значения θ^* лежат в пределах от 0,45 до 0,55 ⁵⁵.

Таким образом, адсорбция на ртути большинства органических соединений, понижающих емкость двойного слоя, подчиняется уравнению изотермы Фрумкина (3). В последнее время Добреньковым и Головиным ⁵⁶ было показано, что этому уравнению подчиняется также адсорбция на

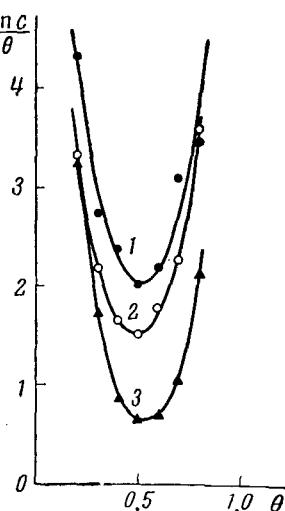


Рис. 6. Зависимость величины $(d \ln c / d \theta)_{\varphi}$ от θ , полученная из опытных изотерм адсорбции: 1 — анилина; 2 — $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$; 3 — трет- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$

кадмиевом электроде дибутилсульфонафталина и изоамилового спирта *. Поэтому именно уравнение изотермы Фрумкина (3) предпочтительнее всего использовать в качестве основы для теории кривых дифференциальной емкости в присутствии органических веществ.

3. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ТЕОРИЯ КРИВЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЕМКОСТИ В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Тот факт, что экспериментальные данные указывают на более целесообразный выбор в качестве электрической переменной потенциала электрода, а в качестве адсорбционной изотермы — уравнения Фрумкина (3), заставляет отказаться от теоретических соотношений, полученных в работах ^{42, 43, 47}, а также от теорий Деванатхана ⁶⁰ и Бокриса — Деванатхана — Мюллера ⁶¹, тем более, что две последние теории обладают рядом существенных недостатков, подробно рассмотренных в ⁶².

Если в качестве независимой электрической переменной выбрать потенциал, то при условии, что адсорбция органического вещества на поверхности электрода не осложнена образованием полислоев или мицеллярных пленок, заряд поверхности является функцией только потенциала электрода и степени заполнения:

$$\varepsilon = \varepsilon(\varphi, \theta) \quad (28)$$

Таким образом, общее выражение для дифференциальной емкости может быть представлено в виде:

$$C = \frac{d\varepsilon}{d\varphi} = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\varphi} \right)_\theta + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\theta} \right)_\varphi \cdot \frac{d\theta}{d\varphi} \quad (29)$$

Величины $\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\varphi} \right)_\theta$ и $\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\theta} \right)_\varphi$ в этом уравнении сразу могут быть найдены из уравнения (4):

$$\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\varphi} \right)_\theta = C_0(1-\theta) + C'\theta \quad (30)$$

$$\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\theta} \right)_\varphi = -[\varepsilon_0 + C'(\varphi_N - \varphi)] \quad (31)$$

Для нахождения производной $d\theta/d\varphi$ воспользуемся уравнением изотермы (3). Логарифмируя это уравнение, а затем дифференцируя по φ , получим после алгебраических преобразований:

$$\frac{d\theta}{d\varphi} = \frac{d \ln B}{d \varphi} \cdot \frac{\theta(1-\theta)}{1-2a\theta(1-\theta)} \quad (32)$$

Из уравнения (6) следует, что

$$\frac{d \ln B}{d \varphi} = -\frac{\varepsilon_0 + C'(\varphi_N - \varphi)}{A} \quad (33)$$

* Хорошее согласие уравнения (3) с экспериментальными данными означает, что в более общем уравнении (24) $n=1$ и, следовательно, одно адсорбционное место на поверхности электрода занимает группа из нескольких молекул воды ⁵³. При учете значительного притягательного взаимодействия между адсорбированными на ртути молекулами H_2O ⁵⁷⁻⁵⁹ этот результат может быть объяснен тем, что работа, связанная с переносом этой группы молекул, взятой в целом, с поверхности в объем, будет меньше суммарной работы каждой из молекул в отдельности.

а потому

$$\frac{d\theta}{d\varphi} = - \frac{\varepsilon_0 + C'(\varphi_N - \varphi)}{A} \cdot \frac{\theta(1-\theta)}{1 - 2a\theta(1-\theta)} \quad (34)$$

Вставляя значения производных из уравнений (30), (31) и (34) в уравнение (29), получим окончательное выражение для дифференциальной емкости в присутствии органического вещества:

$$C = C_0(1-\theta) + C'\theta + \frac{[\varepsilon_0 + C'(\varphi_N - \varphi)]^2}{A} \cdot \frac{\theta(1-\theta)}{1 - 2a\theta(1-\theta)} \quad (35)$$

Впервые это уравнение было получено в работе Хансена и сотрудниками²⁸.

Как уже отмечалось выше, использование уравнений (3) и (6) дает возможность рассчитать зависимость θ от φ при заданной концентрации органического вещества. А зная эту зависимость, при известных константах C' , A , a и φ_N по уравнению (35) мы можем рассчитать полную кривую дифференциальной емкости в присутствии органического вещества.

Такие расчеты, выполненные Хансеном и сотрудниками²⁸, а также нами⁶³, показывают, что несмотря на качественное согласие между рассчитанными и опытными C , φ -кривыми, между ними имеется весьма существенное количественное расхождение. Как показывает анализ, это расхождение свидетельствует об изменении с потенциалом аттракционной постоянной, входящей в уравнение изотермы Фрумкина (3). Причем, в отличие от предположения Фрумкина²², для большинства органических соединений наблюдается не параболическая, а линейная зависимость a от φ .

Таким образом, представляет интерес развитие теории в предположении любой произвольной зависимости $a=a(\varphi)$.

В этом случае логарифмирование уравнения (3) с последующим дифференцированием по потенциальному дает после алгебраических преобразований вместо уравнения (32):

$$\frac{d\theta}{d\varphi} = \left(\frac{d \ln B}{d\varphi} + 2\theta \frac{da}{d\varphi} \right) \frac{\theta(1-\theta)}{1 - 2a\theta(1-\theta)} \quad (36)$$

В то же время дифференцирование по φ при $\theta=\text{const}$ дает:

$$\left(\frac{\partial \ln c}{\partial \varphi} \right)_\theta = - \left(\frac{d \ln B}{d\varphi} + 2\theta \frac{da}{d\varphi} \right) \quad (37)$$

Учитывая второе равенство в уравнении (9), получим:

$$\frac{1}{A} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} \right)_\varphi = \frac{d \ln B}{d\varphi} + 2\theta \frac{da}{d\varphi} \quad (38)$$

Интегрируя это уравнение и учитывая, что константа интегрирования равна ε_0 , находим:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + A \frac{d \ln B}{d\varphi} \theta + A\theta^2 \frac{da}{d\varphi} \quad (39)$$

Так как при $\theta=1$ $\varepsilon=\varepsilon'=C'(\varphi-\varphi_N)$, то из уравнения (39) следует:

$$\frac{d \ln B}{d\varphi} = - \frac{\varepsilon_0 + C'(\varphi_N - \varphi)}{A} - \frac{da}{a\varphi} \quad (40)$$

Интегрирование этого уравнения от 0 до φ с последующим потенцированием дает:

$$B = B_0 \exp \left[- \frac{E + C' \varphi \left(\Phi_N - \frac{\varphi}{2} \right)}{A} \right] \exp (a_0 - a) \quad (41)$$

где a_0 — значение a при $\varphi=0$.

Уравнение (41) выражает зависимость константы адсорбционного равновесия от потенциала в случае любой произвольной зависимости a от φ . Как нетрудно видеть, при $a=\text{const}$ оно переходит в уравнение (6).

Подставляя уравнение (40) в (39), получаем уравнение для заряда электрода в общем случае, когда $a=a(\varphi)$:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (1 - \theta) + C' \theta (\varphi - \Phi_N) - A \frac{d a}{d \varphi} \theta (1 - \theta) \quad (42)$$

Опять же, как и следовало ожидать, при $a=\text{const}$ уравнение (42) переходит в уравнение (4).

Найдем, наконец, общее выражение для дифференциальной емкости C присутствии органического вещества при условии $a=a(\varphi)$. Из уравнения (42) следует:

$$\left(\frac{d \varepsilon}{d \varphi} \right)_\theta = C_0 (1 - \theta) + C' \theta - A \frac{d^2 a}{d \varphi^2} \theta (1 - \theta) \quad (43)$$

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} \right)_\varphi = -\varepsilon_0 + C' (\varphi - \Phi_N) - A \frac{d a}{d \varphi} (1 - 2\theta) \quad (44)$$

Вставляя уравнение (40) в (36), находим

$$\frac{d \theta}{d \varphi} = - \left[\varepsilon_0 - C' (\varphi - \Phi_N) + A \frac{d a}{d \varphi} (1 - 2\theta) \right] \frac{1}{A} \cdot \frac{\theta (1 - \theta)}{1 - 2a\theta (1 - \theta)} \quad (45)$$

Подставляя теперь значения производных из уравнений (43), (44) и (45) в уравнение (29), получим окончательное выражение для величины дифференциальной емкости:

$$C = C_0 (1 - \theta) + C' \theta - A \frac{d^2 a}{d \varphi^2} \theta (1 - \theta) + \frac{1}{A} \left[\varepsilon_0 + C' (\Phi_N - \varphi) + \right. \\ \left. + A \frac{d a}{d \varphi} (1 - 2\theta) \right]^2 \frac{\theta (1 - \theta)}{1 - 2a\theta (1 - \theta)} \quad (46)$$

Естественно, что при $a=\text{const}$ уравнение (46) переходит в соответствующее уравнение (35).

Ранее нами были получены выражения для константы адсорбционного равновесия B , заряда электрода ε и дифференциальной емкости C при условии, что аттракционная постоянная является линейной функцией от потенциала электрода:

$$a = a_0 + \beta \varphi \quad (47)$$

причем учет зависимости a от φ в выражениях для B , ε и C осуществлялся путем введения некоторой новой константы:

$$\Phi_N^0 = \Phi_N + \frac{\beta A}{C'} \quad (48)$$

Полученные в настоящей работе выражения (41), (42) и (46) лишены ограничений, накладываемых условием (47), и справедливы для любой произвольной зависимости аттракционной постоянной от потенциала электрода.

Так как реально наблюдаемая зависимость аттракционной постоянной от потенциала для большинства исследованных соединений удовлетворяла условию (47), то полученные в ⁶⁴ формулы обеспечивали хорошее согласие между рассчитанными и опытными C , ф-кривыми ^{63, 65-68}. Рис. 7 иллюстрирует этот результат на примере адсорбции на ртути нормальной валерьяновой кислоты⁶⁸. Такое же хорошее согласие между расчетом и опытом наблюдалось нами в случае адсорбции на ртути $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$; $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$; $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$; $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$; трет.- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$; $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$; $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$; $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$; и $\text{C}_2\text{H}_5\text{---CO---C}_2\text{H}_5$.

В случае адсорбции на ртути анилина⁶⁹, а также пиридина⁷⁰ рассчитанные и опытные C , ф-кривые совпадают между собой только в области отрицательных зарядов поверхности (см. рис. 8). При переходе от $\epsilon < 0$ к $\epsilon > 0$ за счет π -электронного взаимодействия молекул анилина или пиридина с положительными зарядами поверхности ртути происходит их переориентация, сопровождающаяся частичной десорбцией. Именно этому процессу, а не полной десорбции молекул органического вещества с поверхности электрода соответствуют анодные максимумы на C , ф-кривых в присутствии анилина или пиридина. Ясно, что в этих условиях при $\epsilon > 0$ теоретические C , ф-кривые, не учитывающие отмеченных аномалий в адсорбции органического вещества, не могут передать хода экспериментальных кривых дифференциальной емкости.

Наконец, в случае адсорбции на ртути фенола⁷¹ плоское расположение молекул, связанное действием, характерно для всей В этом случае константы, входящие в уравнения для величины B (41) и для дифференциальной емкости (46), характеризуют плоскую конфигурацию молекул фенола в адсорбционном состоянии, так что рассчитанные и опытные C , ф-кривые согласуются во всей области потенциалов (рис. 9). Однако влияние π -электронного взаимодействия тем не менее проявляется в том, что согласие между расчетом и опытом в случае фенола заметно хуже, чем в случае адсорбции алифатических соединений (см. рис. 7).

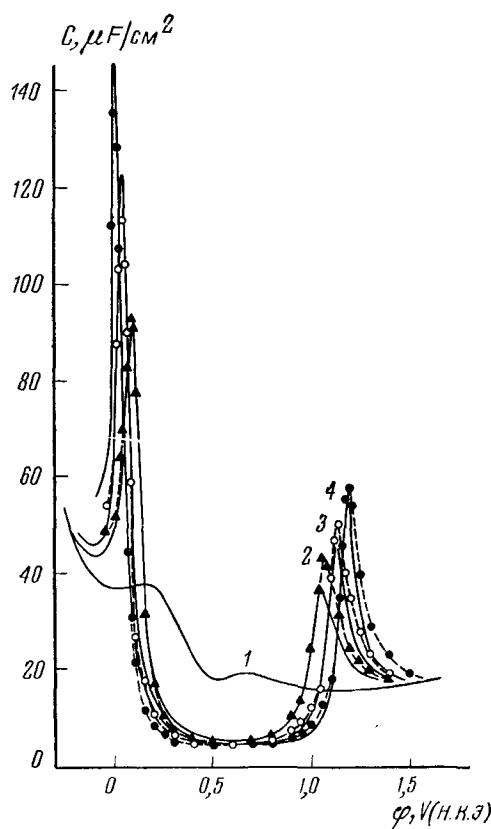


Рис. 7. Кривые дифференциальной емкости в 0,05 N растворе Na_2SO_4 с добавками $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ в концентрациях 1 — 0; 2 — 0,05; 3 — 0,08 и 4 — 0,12 M. Сплошные линии — опытные данные при 400 гц; точки и пунктир — расчет

с сильным π -электронным взаимодействием в области потенциалов его адсорбции. В этом случае константы, входящие в уравнения для величины B (41) и для дифференциальной емкости (46), характеризуют плоскую конфигурацию молекул фенола в адсорбционном состоянии, так что рассчитанные и опытные C , ф-кривые согласуются во всей области потенциалов (рис. 9). Однако влияние π -электронного взаимодействия тем не менее проявляется в том, что согласие между расчетом и опытом в случае фенола заметно хуже, чем в случае адсорбции алифатических соединений (см. рис. 7).

Кроме количественной интерпретации кривых дифференциальной емкости в присутствии органического вещества, уравнения (3), (41) и (46) позволяют изучить некоторые общие закономерности равновесных (т. е. экстраполированных к нулевой частоте), а также неравновесных C , φ -кривых, в частности, зависимость потенциалов пиков на C , φ -кривых и высоты этих пиков от концентрации органического вещества. Изучение

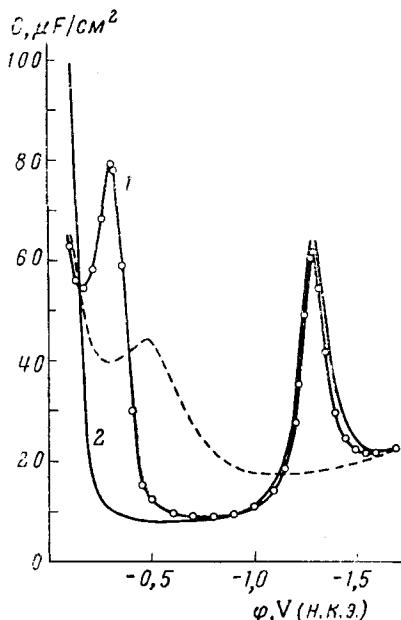


Рис. 8. Кривые дифференциальной емкости в 0,1 N растворе KCl (пунктир) и с 0,1 M добавкой анилина: 1 — опытные данные; 2 — рассчитанная кривая

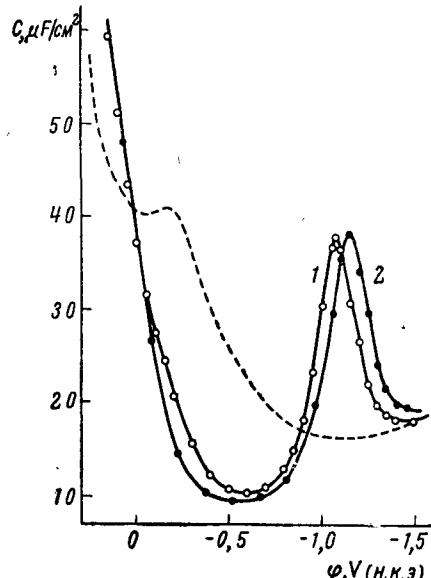


Рис. 9. Кривые дифференциальной емкости в 1 N растворе Na_2SO_4 (пунктир) и с 0,05 M добавкой фенола: 1 — опытные данные; 2 — рассчитанная кривая

этих зависимостей имеет большое значение, так как оно позволяет отыскать методы определения основных констант, входящих в уравнения (41) и (46), а также зависимости a от φ по экспериментальным кривым дифференциальной емкости. Вопросам, посвященным установлению таких общих закономерностей и представляющим самостоятельный научный интерес, в последнее время были посвящены работы Дамаскина и Тедорадзе⁷²⁻⁷⁶.

Я пользуюсь случаем, чтобы выразить свою глубокую благодарность А. Н. Фрумкину за постоянное внимание к работе и обсуждение полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Gouy, Ann. chim. phys. (8), 8, 291 (1906).
2. G. Gouy, Ann. chim. phys. (8), 9, 75 (1906).
3. А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, Одесса, 1919.
4. A. N. Frumkin, Ergebni. exakt. Naturwiss., 7, 235 (1923).
5. J. A. V. Butler, C. Ockgent, J. Phys. Chem., 34, 2286, 2297 (1930).

6. A. N. Frumkin, A. V. Gorodetskaja, P. S. Chugunov, *Acta physicochim. URSS*, **1**, 12 (1934).
7. Т. А. Крюкова, А. Н. Фрумкин, *ЖФХ*, **23**, 819 (1949).
8. М. А. Герович, О. Г. Ольман, *ЖФХ*, **28**, 19 (1954).
9. М. А. Герович, *ДАН*, **96**, 543 (1954); **105**, 1278 (1955).
10. М. А. Герович, Г. Ф. Рыбальченко, *ЖФХ*, **32**, 109 (1958).
11. М. А. Герович, Н. С. Поляновская, *НДВШ, Хим. и хим. технол.* 1958, № 4, 651.
12. B. E. Conway, J. O' M. Bockris, B. Lovgescak, *CITCE, Proc.*, **6**, 207 (1955).
13. E. Blomgren, J. O' M. Bockris, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1475 (1959).
14. E. Blomgren, J. O' M. Bockris, C. Jesch, *J. Phys. Chem.*, **65**, 2000 (1961).
15. М. А. Лошкарев, М. П. Севрюгина, *ДАН*, **108**, 111 (1956).
16. S. N. Валегеев, L. I. Антровер, *J. Indian Chem. Soc.*, **35**, 531 (1958), **36**, 451 (1959).
17. L. Gierst, *Trans. Philadelphia Symposium on Electrode Processes, The Electrochem. Soc., N. Y.*, 1959, стр. 294.
18. B. E. Conway, R. T. Barradas, *Electrochim. Acta*, **5**, 319, 349 (1961).
19. А. Н. Фрумкин, Р. И. Каганович, Э. С. Бит-Попова, *ДАН*, **141**, 670 (1961).
20. А. Н. Фрумкин, В. А. Кузнецов, Р. И. Каганович, *ДАН*, **155**, 175 (1964).
21. В. А. Смирнов, Л. А. Демчук, Сообщение на 5-м Совещ. по органической электрохимии, М., 1965.
22. А. Н. Фрумкин, Труды Ин-та им. Л. Я. Карпова, 1925, вып. 4, 56; 1926, вып. 5, 3; *Ztschr. Physik*, **35**, 792 (1926).
23. J. A. V. Butler, *Proc. Roy. Soc.*, **A122**, 399 (1929).
24. M. A. Proskurnin, A. N. Frumkin, *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 110 (1935).
25. А. Ксенофонтов, М. Проскурин, А. Городецкая, *ЖФХ*, **12**, 408 (1938).
26. А. В. Городецкая, А. Н. Фрумкин, *ДАН*, **18**, 649 (1938).
27. В. И. Мелик-Гайказян, *ЖФХ*, **26**, 560, 1184 (1952).
28. R. S. Hansen, R. E. Minturn, D. A. Hickson, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1185 (1956); **61**, 953 (1957).
29. R. S. Hansen, D. J. Kelsh, D. H. Grantham, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2316 (1963).
30. I. R. Miller, D. C. Grahame, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3577 (1956); **79**, 3006 (1957); *J. Colloid. Sci.*, **16**, 23 (1961).
31. I. R. Miller, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1790 (1960); *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 301 (1961).
32. I. R. Miller, *Electrochim. Acta*, **9**, 1453 (1964).
33. F. W. Schapink, M. Oudemans, K. W. Leu, J. N. Helle, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 415 (1960).
34. А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, *ДАН*, **129**, 862 (1959).
35. N. V. Nikolaeva-Fedorovich, B. B. Damaskin, O. A. Petrij, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **25**, 2961 (1960).
36. Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, Р. В. Иванова, *ЖФХ*, **34**, 894 (1960).
37. K. Eda, *J. Chem. Soc. Japan*, **80**, 349, 461, 465, 708 (1959); **81**, 689, (1960).
38. H. A. Laitinen, B. Mosier, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2363 (1958).
39. M. Breiter, P. Delahay, Там же, **31**, 2938 (1959).
40. W. Lorenz, F. Möckel, *Ztschr. Elektrochem.*, **60**, 507 (1956).
41. W. Lorenz, Там же, **62**, 192 (1958).
42. W. Lorenz, F. Möckel, W. Müller, *Ztschr. phys. Chem. (N. F.)*, **25**, 145 (1960).
43. W. Lorenz, W. Müller, Там же, **25**, 161 (1960).
44. Z. Ostrowski, H. Fischer, *Electrochim. Acta*, **8**, 1, 37 (1963); **9**, 175 (1964).
45. Г. А. Добреньков, Сообщение на 5-м Совещ. по органической электрохимии, М., 1965.
46. Г. А. Добреньков, Р. К. Банковский, Изв. ВУЗов, Хим. и хим. технол., **5**, 75 (1962).
47. R. Parsons, *J. Electroanalyst. Chem.*, **7**, 136 (1964); **8**, 93 (1964).
48. А. Н. Фрумкин, Там же, **7**, 152 (1964).
49. B. B. Damaskin, Там же, **7**, 155 (1964).
50. R. Parsons, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 999 (1959).
51. А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, В. М. Герович, Р. И. Каганович, *ДАН*, **158**, 706 (1964).
52. Я. де-Бур, *Динамический характер адсорбции*. ИЛ, М., 1962.
53. Б. Б. Дамаскин, *Электрохимия*, **1**, 63 (1965).
54. Г. А. Тедорадзе, *ДАН*, **155**, 1423 (1964).

55. Б. Б. Дамаскин, ДАН, **156**, 128 (1964).
56. Г. А. Добреньков, В. А. Головин, Сообщение на 5-м Совещании по органической электрохимии, М., 1965.
57. Н. М. Cassel, F. Salditt, Ztschr. phys. Chem., **A155**, 321 (1931).
58. Б. П. Беринг, К. А. Иойлева, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 9.
59. M. E. Nicolas, R. A. Joupet, B. M. Tessen, M. D. Olson, J. Phys. Chem., **65**, 1373 (1961).
60. M. A. V. Devanatham, Proc. Roy. Soc., **A263**, 133 (1961); **A267**, 256 (1962).
61. J. O'M. Bockris, M. A. V. Devanatham, K. Müller, Там же, **A274**, 55 (1963).
62. A. N. Frumkin, B. B. Damaskin, Modern Aspects of Electrochemistry № 3, Butterworths, London, 1964, p. 149.
63. Б. Б. Дамаскин, Н. Б. Григорьев, ДАН, **147**, 135 (1962).
64. Б. Б. Дамаскин, ЖФХ, **37**, 2483 (1963).
65. B. B. Damaskin, Electrochim. Acta, **9**, 231 (1964).
66. Р. Леркх, Б. Б. Дамаскин, ЖФХ, **38**, 1154 (1964); **39**, 211 (1965).
67. Б. Б. Дамаскин, Р. Леркх, ЖФХ, **39**, 495 (1965).
68. В. К. Венкатесан, Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, ЖФХ, **39**, 129 (1965).
69. Б. Б. Дамаскин, И. П. Мишутушкина, В. М. Герович, Р. И. Каганович, ЖФХ, **38**, 1797 (1964).
70. Л. Д. Клюкина, Б. Б. Дамаскин, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1022.
71. Б. Б. Дамаскин, В. М. Герович, И. П. Гладких, Р. И. Каганович, ЖФХ, **38**, 2495 (1964).
72. Б. Б. Дамаскин, ДАН, **144**, 1073 (1962).
73. Б. Б. Дамаскин, Г. А. Тедорадзе, ДАН, **152**, 1151 (1963).
74. B. B. Damaskin, G. A. Tedoradze, Electrochim. Acta, **10**, 529 (1965).
75. Г. А. Тедорадзе, Я. М. Золотовицкий, Электрохимия, **1**, 201 (1965).
76. Б. Б. Дамаскин, Там же, **1**, 255 (1965).

МГУ им. М. В. Ломоносова
Кафедра электрохимии