

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик А. Н. ФРУМКИН и В. И. МЕЛИК-ГАЙКАЗЯН

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ ПО ИЗМЕРЕНИЯМ ЕМКОСТИ И ПРОВОДИМОСТИ
ГРАНИЦЫ ЭЛЕКТРОД — РАСТВОР ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ**

Рассмотрим поведение границы металл — раствор, на которой находится адсорбированное органическое вещество, при пропускании через нее переменного тока различной частоты. Мы предположим при этом, что все объемные электрохимические процессы исключены и сообщенное количество электричества тратится только на зарядение обкладок двойного слоя и что амплитуда переменного тока, а следовательно, и величина вызываемых им отклонений от исходного состояния малы. Обозначим через ϵ заряд единицы поверхности обращенной к раствору обкладки двойного слоя, через φ — разность потенциалов между раствором и металлом, через i — плотность тока, идущего через раствор к металлу, через t — время и через Γ — адсорбированное количество на 1 см^2 . Тогда

$$i = \frac{d\epsilon}{dt} = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \varphi}\right)_{\Gamma} \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \Gamma}\right)_{\varphi} \frac{\partial \Gamma}{\partial t} = C_e \frac{\partial \varphi}{\partial t} + i', \quad (1)$$

$$i' = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \Gamma}\right)_{\varphi} \frac{\partial \Gamma}{\partial t}. \quad (1a)$$

Величину C_e нужно рассматривать как «истинную» емкость электрода, соответствующую данной величине адсорбции Γ при постоянном ее значении. Зависимость Γ от t при поляризации электрода приводит к дополнительному потреблению электричества (ток i'). Если зарядение происходит бесконечно медленно (частота переменного тока $n = 0$), то Γ принимает в каждый момент времени равновесное значение, соответствующее потенциалу φ и концентрации адсорбирующегося вещества в растворе c . В этом случае

$$i' = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \Gamma}\right)_{\varphi} \frac{\partial \Gamma}{\partial t} = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \Gamma}\right)_{\varphi} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \varphi}\right)_c \frac{\partial \varphi}{\partial t} = C_{i(n=0)} \frac{\partial \varphi}{\partial t}. \quad (2)$$

Изменение величины Γ с потенциалом приводит, таким образом, к появлению «дополнительной» емкости (1), которую мы обозначили через $C_{i(n=0)}$. Из (2) следует, что

$$C_{i(n=0)} = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \Gamma}\right)_{\varphi} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \varphi}\right)_c. \quad (3)$$

При конечной скорости заряжения изменение Γ не успевает следовать за изменением φ и величина $\partial \Gamma / \partial t$ зависит не только от $\partial \varphi / \partial t$, но и от кинетики адсорбции.

Рассмотрим два предельных случая.

1. Скорость самого адсорбционного процесса велика и кинетика адсорбции определяется диффузией растворенного адсорбирующегося вещества к поверхности электрода или от нее. Прохождение переменного тока вызывает в этом случае периодические колебания концентрации растворенного адсорбирующегося вещества, затухающие по мере продвижения от поверхности электрода в глубь раствора. Обозначим концентрацию на расстоянии x во время t через $c_{x,t}$. Тогда

$$\frac{\partial c_{x,t}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_{x,t}}{\partial x^2}, \quad (4)$$

где D — коэффициент диффузии адсорбирующегося вещества. Мы ограничимся случаем разбавленных растворов, когда D можно считать постоянным. Решение уравнения (4) должно удовлетворять крайним условиям

$$D \left(\frac{\partial c_{x,t}}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{\partial \Gamma}{\partial t}, \quad (5)$$

$$c_{\infty,t} = c. \quad (6)$$

Так как при наших предположениях существует равновесие между адсорбированным веществом и слоем раствора, непосредственно прилегающим к электроду, то Γ зависит только от $c_{0,t}$ и φ .

Следовательно,

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \varphi} \right)_c \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c} \right)_\varphi \frac{\partial c_{0,t}}{\partial t} = D \left(\frac{\partial c_{x,t}}{\partial x} \right)_{x=0}. \quad (7)$$

Пусть $\varphi = \varphi_0 + a \cos nt$. Решение уравнения (4), удовлетворяющее крайним условиям (6) и (7), имеет вид:

$$c_{x,t} = c + \alpha \exp \left(-\sqrt{\frac{n}{2D}} x \right) \cos \left(nt - \sqrt{\frac{n}{2D}} x \right) + \beta \exp \left(-\sqrt{\frac{n}{2D}} x \right) \sin \left(nt - \sqrt{\frac{n}{2D}} x \right), \quad (8)$$

где

$$\alpha = -a \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \varphi} \right)_c \sqrt{\frac{2n}{D}} \left[\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c} \right)_\varphi \sqrt{\frac{2n}{D}} + 1 \right] : \left\{ \left[\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c} \right)_\varphi \sqrt{\frac{2n}{D}} + 1 \right]^2 + 1 \right\}; \quad (9)$$

$$\beta = a \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \varphi} \right)_c \sqrt{\frac{2n}{D}} : \left\{ \left[\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c} \right)_\varphi \sqrt{\frac{2n}{D}} + 1 \right]^2 + 1 \right\}. \quad (9a)$$

Из (1a), (7), (8), (9), (9a) и (3) нетрудно вывести путем элементарных преобразований соотношение

$$i' = -C_i a n \sin nt + \Pi_i a \cos nt, \quad (10)$$

где

$$C_i = C_{i(n=0)} \left[\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c} \right)_\varphi \sqrt{\frac{2n}{D}} + 2 \right] : \left\{ \left[\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c} \right)_\varphi \sqrt{\frac{2n}{D}} + 1 \right]^2 + 1 \right\}; \quad (11)$$

$$\Pi_i = C_{i(n=0)} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c} \right)_\varphi \sqrt{\frac{2n}{D}} n : \left\{ \left[\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c} \right)_\varphi \sqrt{\frac{2n}{D}} + 1 \right]^2 + 1 \right\}. \quad (12)$$

Как видно из уравнения (10), величины C_i и Π_i представляют соответственно, «дополнительные» емкость и проводимость, возникающие вследствие зависимости Γ от φ . Сдвиг фаз $\theta = \arctg(nC_i/\Pi_i)$ при изменении n от 0 до ∞ изменяется от 90 до 45°.

Так как, согласно формуле Гиббса, величина

$$d\sigma = -\varepsilon d\varphi - \frac{RT\Gamma}{c} dc,$$

где σ — пограничное натяжение электрод — раствор, выражает полный дифференциал, то (2)

$$\left(\frac{\partial\Gamma}{\partial\varphi}\right)_c = \frac{c}{RT} \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial c}\right)_\varphi = \frac{c}{RT} \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\Gamma}\right)_\varphi \left(\frac{\partial\Gamma}{\partial c}\right)_\varphi. \quad (13)$$

Из (13) и (3) вытекает полезное соотношение (см. ниже):

$$\left(\frac{\partial\Gamma}{\partial c}\right)_\varphi = \frac{RT}{c} \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\Gamma}\right)_\varphi^{-2} C_{i(n=0)}. \quad (14)$$

При достаточно больших n ($\sqrt{2n/D} \gg (\partial\Gamma/\partial c)_\varphi^{-1}$) из (11), (12), (3) и (14) следует

$$\begin{aligned} C_i = \frac{1}{n} \Pi_i = C_{i(n=0)} \left(\frac{\partial\Gamma}{\partial c}\right)_\varphi^{-1} \sqrt{\frac{D}{2n}} &= - \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\Gamma}\right)_\varphi \left(\frac{\partial c}{\partial\varphi}\right)_\Gamma \sqrt{\frac{D}{2n}} = \\ &= \frac{c}{RT} \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\Gamma}\right)_\varphi^2 \sqrt{\frac{D}{2n}}. \end{aligned} \quad (15)$$

Как легко убедиться, согласно уравнению (15) при больших n емкость и проводимость определяются количеством адсорбирующегося вещества, которое успевает диффундировать к поверхности электрода или от нее, если концентрация у поверхности сохраняет при изменении потенциала все время равновесное значение по отношению к исходному адсорбированному количеству Γ .

2. Скорость адсорбционного процесса мала и кинетика адсорбции определяется целиком собственно адсорбционной стадией. В этом случае концентрация адсорбирующегося вещества в растворе остается постоянной. Обозначим через $\Phi(c, \Gamma, \varphi)$ скорость адсорбционного процесса:

$$\frac{\partial\Gamma}{\partial t} = \Phi(c, \Gamma, \varphi). \quad (16)$$

Равновесие определяется, очевидно, условием

$$\Phi(c, \Gamma, \varphi) = 0. \quad (17)$$

При малых отклонениях от равновесия и $c = \text{const}$

$$\frac{\partial\Gamma}{\partial t} = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\Gamma}\right)_{\varphi, c} \Delta\Gamma + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\varphi}\right)_{\Gamma, c} \Delta\varphi = A \left[\Delta\Gamma - \left(\frac{\partial\Gamma}{\partial\varphi}\right)_c \Delta\varphi \right], \quad (18)$$

где $A = (\partial\Phi/\partial\Gamma)_{\varphi, c}$; $\Delta\Gamma$ и $\Delta\varphi$ — отклонения Γ и φ от равновесного значения; $\Delta\varphi = a \cos nt$. Очевидно, $A < 0$. Решение уравнения (18), удовлетворяющее физическим условиям задачи, имеет вид

$$\Delta\Gamma = p \cos nt + q \sin nt, \quad (19)$$

где

$$p = \frac{aA^2}{n^2 + A^2} \left(\frac{\partial\Gamma}{\partial\varphi}\right)_c, \quad q = - \frac{anA}{n^2 + A^2} \left(\frac{\partial\Gamma}{\partial\varphi}\right)_c. \quad (20)$$

Согласно (1a), (19), (20) и (3)

$$i' = -C_i an \sin nt + \Pi_i a \cos nt,$$

где

$$C_i = C_{i(n=0)} \frac{A}{n^2 + A^2}, \quad \Pi_i = -C_{i(n=0)} \frac{An^2}{n^2 + A^2}. \quad (21)$$

Сдвиг фаз для тока i' $\theta = \arctg(nC_i/\Pi_i)$ при изменении n от 0 до ∞ в этом случае изменяется от 90 до 0°.

Как видно из сопоставления уравнений (11) и (12) с уравнениями (21), оба рассмотренных предположения о кинетике адсорбции приводят к совершенно различным зависимостям C_i и Π_i от n . Это иллюстрируется кривыми рис. 1. Кривая 1 дает зависимость $C_i/C_{i(n=0)}$ от n для некоторого произвольного масштаба n согласно уравнению (11). Кривая 2 выражает зависимость того же отношения от n согласно уравнению (21), причем величина A была выбрана таким образом, чтобы кривая 2 пересеклась с кривой 1 при значении $C_i/C_{i(n=0)}$, равном 0,50.

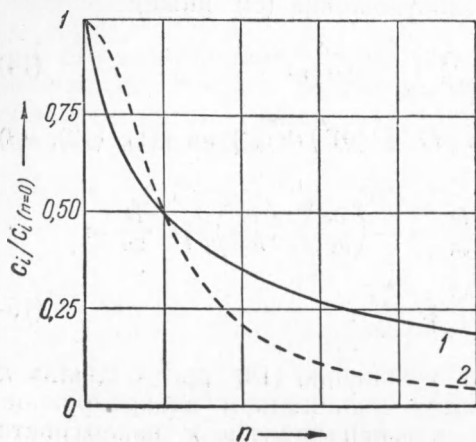


Рис. 1

Как видно из рисунка, ход кривой 1 резко отличен от хода кривой 2. Торможение суммарного адсорбционного процесса диффузией сказывается сильнее при малых n , самой адсорбционной стадией — при больших n .

Различие в ходе кривых позволяет определить на основании найденной на опыте зависимости величины $C_i/C_{i(n=0)}$ от n , какая стадия адсорбционного процесса является наиболее медленной. Как показали измерения В. И. Мелик-Гайказяна, в случае адсорбции нормальных алифатических спиртов (бутилового, амилового, гексилового) на границе ртути — раствор суммарная кинетика адсорбционного процесса определяется целиком диффузией в растворе, собственно же адсорбционная стадия протекает неизмеримо быстро. Из зависимости C_i и Π_i от n согласно уравнениям (11) и (12) может быть найдена величина $(\partial\Gamma/\partial c)_\varphi$. Другой, независимый способ определения этой величины дается уравнением (14), так как значение $(\partial\varepsilon/\partial\Gamma)_\varphi$ может быть относительно легко определено из сравнения величины ε в случае чистой и заполненной адсорбированными молекулами поверхности ртути*.

Удовлетворительное согласие между значениями $(\partial\Gamma/\partial c)_\varphi$, найденными этими двумя способами, также подтверждает правильность вывода о диффузионном механизме процесса.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
20 II 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Мелик-Гайказян и П. И. Долин, ДАН, 66, 409 (1949).
² G. Gouy, Ann. de phys., (9), 7, 134 (1917); А. Н. Фрумкин, Тр. Хим. ин-та им. Карпова, 5, 6 (1926).

* Согласно адсорбционной формуле Гиббса, $(\partial\Gamma/\partial c)_\varphi = -\frac{1}{RTc} \frac{\partial^2\sigma}{(\partial \ln c)_\varphi}$. К сожалению, точность определения пограничного натяжения σ слишком мала, чтобы использовать это соотношение хотя бы для приближенного определения величины $(\partial\Gamma/\partial c)_\varphi$.