

О МЕТОДАХ РАСЧЕТА ψ' -ПОТЕНЦИАЛА ПРИ НАЛИЧИИ АДСОРБИРОВАННЫХ НА ЭЛЕКТРОДЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

А. Г. СТРОМБЕРГ, В. Е. ГОРДОВЫХ, Т. В. ГОМЗА

Реакционный центр, вступающий в реакцию электроактивной частицы, чаще всего располагается вблизи внешней плоскости Гельмгольца, поэтому отвечающий этой плоскости потенциал (ψ') является важным фактором, влияющим на кинетику электродных процессов. Адсорбированные на электроде молекулы органических поверхностно-активных веществ (ПАВ) изменяют строение двойного электрического слоя и величину ψ' -потенциала, оказывая этим существенное влияние на кинетику электродных процессов [1—3]. Правильное определение величины адсорбционного ψ' -потенциала является одной из важнейших задач при изучении влияния адсорбции органических соединений на кинетику электродных процессов.

В отсутствие специфической адсорбции величина ψ' -потенциала определяется согласно теории Гуи-Чапмена из следующего соотношения:

$$\psi' = \frac{2RT}{zF} \operatorname{arcs} h \left[\frac{\epsilon}{(8RTDC_0)^{1/2}} \right], \quad (1)$$

где C_0 — концентрация электролита в объеме раствора;

D — диэлектрическая проницаемость воды;

ϵ — заряд поверхности электрода.

Этот метод получил широкое распространение для определения ψ' -потенциала ионных э. д. с. [5]. Было использовано соотношение для определения ψ' -потенциала при наличии специфической адсорбции. Однако сами авторы [3, 5] указывают, что при применении формулы (1) для электрода с адсорбированным органическим веществом учитываются лишь те изменения ψ' -потенциала, которые являются следствием изменения заряда поверхности в присутствии адсорбированных органических молекул. Изменения ψ' -потенциала, связанные с ориентированной адсорбцией диполей органического вещества, не учитываются.

В последнее время для изучения адсорбции ПАВ широко применяется метод измерения дифференциальной емкости. Модельные представления, положенные в основу теории этого метода, позволяют довольно просто рассчитывать величину ψ' , если известно, что органические молекулы адсорбированы в одинаковом положении [6, 7]. Если ориентация молекул ПАВ остается постоянной или очень слабо меняется с изменением потенциала и концентрации ПАВ (или интервал этих изменений достаточно узок), расчет ψ' -потенциала проводится по

соотношениям, вытекающим из модели двух параллельных конденсаторов:

$$\psi' = \frac{\varphi_N \Theta}{\frac{C_0}{C_1} (1 - \Theta) - \Theta}, \quad (2)$$

где Θ — степень заполнения поверхности электрода органическими молекулами;

φ_N — сдвиг п. н. з. электрода при переходе от $\Theta = 0$ к $\Theta = 1$;

C_0, C_1 — емкости электрода соответственно при $\Theta = 0$ и $\Theta = 1$.

В том случае, когда изменения потенциала электрода или концентрации ПАВ вызывают существенное изменение в ориентации молекул, расчет ψ' -потенциала по формуле (2) дает только приблизительные результаты. Применение же для расчетов закономерностей, выведенных для модели трех параллельных конденсаторов, требует точного определения степени заполнения поверхности молекулами определенной ориентации, знания аттракционных факторов и т. д. и делает расчет чрезвычайно громоздким и практически выполнимым только на ЭЦВМ.

Приближенное определение ψ' -потенциала в присутствии адсорбированных ПАВ часто проводится по сдвигу максимума электрокапиллярной кривой [2, 8]. А. Г. Стромберг и Л. С. Загайнова [2], изучая влияние камфоры на электродные процессы, определяли адсорбционные ψ' -потенциалы как сдвиг максимума электрокапиллярной кривой при данной концентрации камфоры в растворе по сравнению с максимумом электрокапиллярной кривой при отсутствии камфоры в растворе. При этом полагалось, что ψ' -потенциал, относящийся к любому потенциалу электрода, также однозначно зависит от количества адсорбированного вещества Γ , как и при потенциалах максимума ЭКК. При этом полагается, что расположение молекул ПАВ на границе ртуть — раствор не зависит от наличия или отсутствия на границе раздела ионного двойного слоя и обусловлено только количеством адсорбированного вещества. По зависимости ψ' -потенциала от Γ , построенной для максимумов ЭКК, или по аналитическому выражению, соответствующему этой зависимости, ψ' -потенциал может быть определен для любого потенциала электрода по известной величине Γ .

В качестве примера рассмотрим результаты расчета ψ' -потенциала для случая адсорбции на ртути β -нафтола. Адсорбционное поведение β -нафтола изучалось нами ранее [9].

На рис. 1 представлены ψ', φ -кривые, рассчитанные по формуле (1). Нижние индексы (ϵ, Θ, Γ) величины ψ' соответствуют аргументу расчетного уравнения.

Расчет по формуле (2) дает семейство ψ'_Θ, φ -кривых (рис. 1), расположенных в более отрицательной области, чем ψ', φ -кривые, в том числе и ψ'_ϵ, φ -кривая, соответствующая чистому раствору (рис. 1, а, кривая 1).

На рис. 2, а изображена зависимость сдвига максимума ЭКК от количества адсорбированного вещества Γ . Кривые $\psi'_\Gamma - \varphi$ (рис. 2, б) построены графически с использованием рисунка 2, а. При этом полагалось, что ψ' -потенциал, относящийся к потенциалам, отличающимся от точки нулевого заряда, является однозначной функцией Γ .

При сравнении рис. 1, а, 1, б и 2, б видно, что значения ψ' -потенциала, определенные тремя способами, существенно различаются между собой. Для раствора, содержащего, например, $1,22 \cdot 10^{-3}$ М β -нафтола, при $\varphi = -0,8$ в $\psi'_\epsilon, \psi'_\Theta, \psi'_\Gamma$ равны соответственно $-9, -156$ и -188 тв.

В рабочей области потенциалов рост концентрации β -нафтола влияет на величину ψ'_e противоположным образом по сравнению с ψ'_0 и ψ'_r : ψ'_e уменьшается, тогда как $|\psi'_0|$ увеличивается. ψ'_r изменяется с ростом концентрации ПАВ более сложным образом, чем ψ'_0 (рис. 2, а), но в области $C_{\text{ПАВ}} < 2,4 \times 10^{-4} \text{ M}$ ψ'_r также увеличивается.

Все эти факторы еще раз подчеркивают непригодность уравнений теории Гуи-Чапмена для расчета ψ' -потенциала в присутствии органических ПАВ [10].

Проанализируем источники погрешностей, возможные при определении ψ'_r и ψ'_e .

Как уже говорилось выше, оба метода применимы лишь в случае отсутствия переориентации молекул относительно поверхности электрода. Однако нами показано [9], что ориентация молекулы β -нафтола изменяется как при изменении потенциала электрода, так и с ростом концентрации ПАВ: в области положительных потенциалов моле-

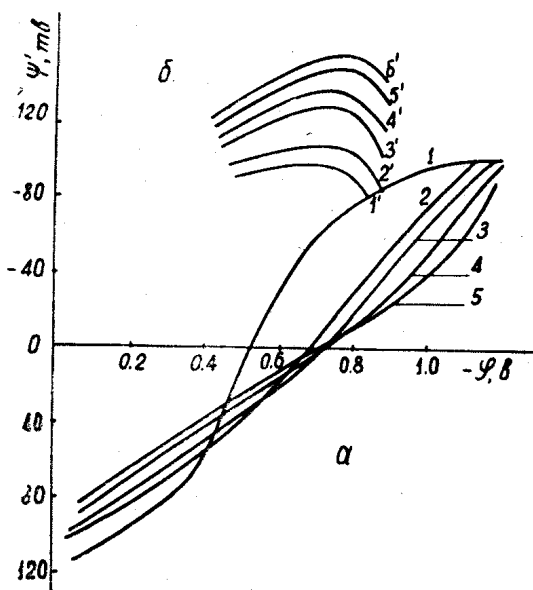


Рис. 1. Кривые Ψ' — Φ , рассчитанные: а) по формуле (1), б) по формуле (2). Содержание β -нафтола в растворе моль/л $\times 10^4$: 1) 0,00; 2) 1,22; 3) 2,44; 4) 6,1; 5) 12,2; 1) 1,83; 2) 2,44; 3) 4,88; 4) 7,32; 5) 9,76; 6) 12,2

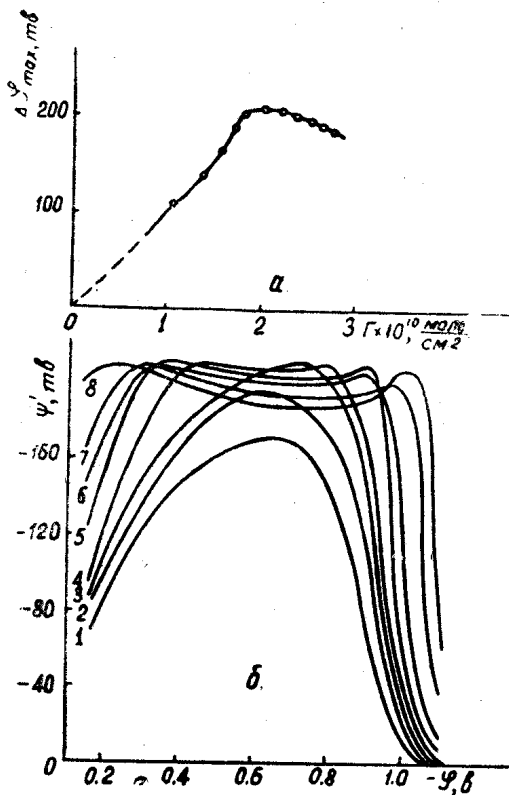


Рис. 2. Зависимость сдвига максимума электрокапиллярной кривой от количества адсорбированного вещества (а) и рассчитанные по ней Ψ' , Φ — кривые (б) для концентраций β -нафтола, моль/л $\times 10^4$: 1) 1,22; 2) 1,83; 3) 2,44; 4) 3,66; 5) 6,1; 6) 7,32; 7) 9,76; 8) 12,2

кула β -нафтола располагается плоско на поверхности электрода, а с ростом отрицательного потенциала постепенно разворачивается к вертикальному положению; увеличение концентрации β -нафтола ускоряет этот процесс.

Рассчитывая Θ для $-0,4 < \phi < -0,9 \text{ в}$, мы выбираем емкость, при максимальном заполнении соответствующую вертикальному положению молекулы, полностью отрицая при этом возможность иной ориентации.

Определение ψ'_r по сдвигу потенциала нулевого заряда (п.н.з.) предполагает для всей оси потенциалов ту же ориентацию органиче-

ских молекул, что и в области п.н.з. В связи с этим при переходе к положительным потенциалам погрешность определения ψ'_g для β -нафтола будет увеличиваться за счет переориентации его молекул к более плоскому положению. В области потенциалов, прилежащих к п.н.з., сдвиг потенциала на $\pm 0,1$ в не вызовет существенного изменения в ориентации молекулы по сравнению с ее положением при п.н.з. Расширение интервала потенциалов, в котором определяется ψ'_g , увеличивает погрешность результата. Изменение ориентации молекул, вызванное ростом концентрации ПАВ, учитывается зависимостью $\Delta\varphi_{\max} - \Gamma$ (рис. 2, а).

Из вышеизложенного ясно, что расчет ψ' -потенциала с использованием любого из перечисленных методов дает результаты с существенной погрешностью, поскольку в основе каждого метода лежат определенные модельные упрощения. Для органических веществ, способных менять ориентацию на поверхности электрода, наиболее приемлемым, на наш взгляд, является метод Стромберга [2], основанный на более гибкой модели.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов. Кинетика электродных процессов. М., изд-во МГУ, 1952.
2. А. Г. Стромберг, Л. С. Загайнова. Журнал физической химии, 31, 1042, 1957.
3. В. К. Венкатесан, Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович. Журнал физической химии, 39, 129, 1965.
4. С. Г. Майрановский. Двойной слой и его эффекты в полярографии, М., изд-во «Наука», 1971.
5. М. М. Андрусев, Н. В. Николаева-Федорович, Б. Б. Дамаскин. Электрохимия, 3, 1094, 1957.
6. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, В. В. Батраков. Адсорбция органических соединений на электродах. М., изд-во «Наука», 1968.
7. В. Ф. Волошин, Ф. И. Данилов, М. А. Лошкарев. Химическая технология, Харьков, изд-во ХГУ, вып. 17, 36, 1971.
8. М. А. Лошкарев, Е. И. Дубяго. Журнал физической химии, 34, 1430, 1960.
9. Ю. Н. Обливанцев, Т. В. Гомза, В. Е. Городовых. Успехи полярографии с накоплением. Томск, изд-во ТГУ, 1973, стр. 101.
10. П. Делахей. Двойной слой и кинетика электродных процессов. М., изд-во «Мир», 1967.