

**К ВОПРОСУ О ЗАВИСИМОСТИ АДсорбЦИОННОГО
 Ψ_1 - ПОТЕНЦИАЛА ОТ СТЕПЕНИ ЗАПОЛНЕНИЯ**

Ю. Н. ОБЛИВАНЦЕВ, В. Е. ГОРДОВЫХ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Влияние адсорбции органических поверхностноактивных веществ на скорость электрохимической реакции, наряду с другими факторами, может быть связано также с изменением Ψ_1 -потенциала. В работах А. Г. Стромберга [1—3] развита количественная теория анодно-катодных полярографических волн с учетом величины Ψ_1 -потенциала на амальгамных электродах. К сожалению, широкая экспериментальная проверка этой теории в настоящее время невозможна из-за отсутствия экспериментальных и расчетных методов определения адсорбционного Ψ_1 -потенциала при любых потенциалах и степенях заполнения.

В работе [1], посвященной изучению влияния камфоры на анодно-катодные волны кадмия, по опытным значениям точки нулевого заряда (т. н. з.) ртути при различных концентрациях камфоры в растворе получена следующая зависимость между адсорбционным Ψ_1 -потенциалом и поверхностной концентрацией камфоры:

$$\Psi_1 = B\Gamma^n,$$

где Γ — поверхностная концентрация,

B — постоянная,

$n = 2$.

Полагая, что вид этой зависимости сохраняется при любых потенциалах, авторы количественно объяснили влияние камфоры на анодно-катодные волны кадмия.

Следует отметить, что допущение $\Psi_1 = \text{const}$ при $\theta = \text{const}$, по-видимому, не должно выполняться в широком интервале потенциалов [4].

Представляет определенный интерес проверить правильность соотношения (1) в случае адсорбции на ртути алифатических соединений. Нелинейная зависимость величины адсорбционного Ψ_1 — потенциала от степени заполнения следует из теории влияния электрического поля на адсорбцию органических соединений [5]. Действительно, в рамках модели двух параллельных конденсаторов для алифатических соединений, адсорбирующихся в одном положении, связь между зарядом электрода и степенью заполнения имеет следующий вид [5]:

$$\varepsilon = \varepsilon_0(1 - \theta) + C_1(\varphi - \varphi_N)\theta - A\theta \frac{da}{d\varphi}(1 - \theta), \quad (2)$$

где ε — заряд электрода в присутствии органических веществ;

θ — степень заполнения;

ε_0 — заряд электрода при $\theta = 0$;
 C_1 — емкость д. э. с. при $\theta = 1$;
 a — аттракционная постоянная;
 φ_N — сдвиг т. н. з. при переходе от $\theta = 0$ к $\theta = 1$;
 $A = RT\Gamma_\infty$ (Γ_∞ — значение Γ при $\theta = 1$);
 φ — потенциал электрода, измеренный относительно т.н.з. ртути при $\theta = 0$.

Если в первом приближении положить $C_0 = \text{const}$, $C_1 = \text{const}$, $a = \text{const}$, то из (2) следует, что зависимость т.н.з. ($\varphi_{\varepsilon=0}$) от степени заполнения выражается следующим образом [5]:

$$\frac{\varphi_{\varepsilon=0}}{\varphi_N} = \frac{\theta}{K - (K - 1)\theta}, \quad (3)$$

где $K = C_0/C_1 < 1$,

C_0 — емкость д.э.с. при $\theta = 0$.

Логарифмируя уравнение (3), а затем дифференцируя по $\lg \theta$, получаем

$$\frac{\partial \lg (\varphi_{\varepsilon=0}/\varphi_N)}{\partial \lg \theta} = 1 - \frac{\partial \lg [K - (K - 1)\theta]}{\partial \lg \theta}. \quad (4)$$

Из соотношения (4) следует, что график в координатах $\lg (\varphi_{\varepsilon=0}/\varphi_N) - \lg \theta$ не является прямой линией, поскольку правая часть (4) зависит от θ , и, следовательно, зависимость адсорбционного

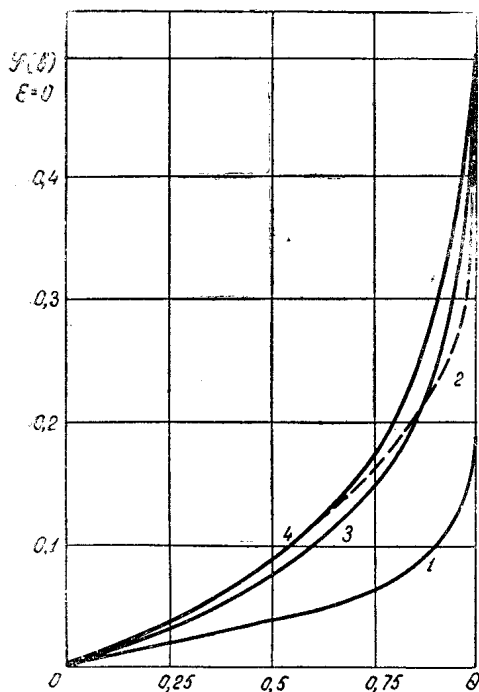


Рис. 1. Зависимость т.н.з. от степени заполнения при адсорбции на ртути:
 1 — $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{COOH}$, 2 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$,
 3 — $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$, 4 — $\text{изо-C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$ на фоне
 $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$

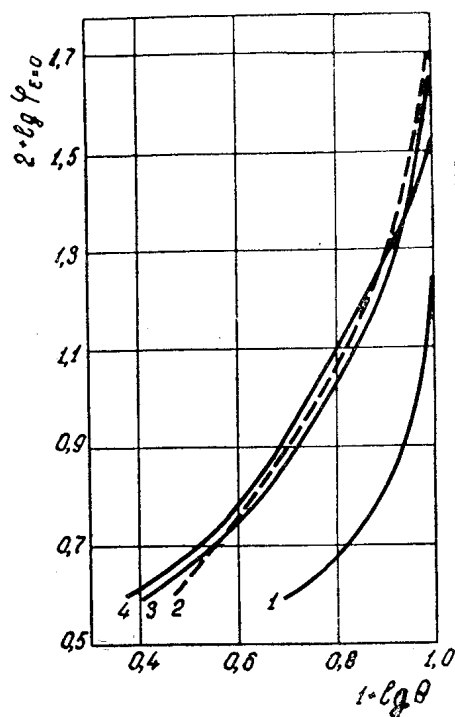


Рис. 2. Зависимость $\lg \varphi_{\varepsilon=0} - \lg \theta$ при адсорбции на ртути: 1 — $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{COOH}$,
 2 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, 3 — $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$,
 4 — $\text{изо-C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$

φ_1 потенциала от степени заполнения в случае адсорбции алифатических соединений не может выражаться уравнением типа (1).

В общем случае, когда емкость д.э.с. и аттракционная постоянная зависят от потенциала, из уравнения (2) следует

$$\varphi_{\varepsilon=0} = \frac{\varepsilon_0(1-\theta) - \beta A\theta^2 + C_1\theta\varphi_N^0}{C_1\theta}, \quad (5)$$

где φ_N^0 , β — постоянные.

Используя это уравнение и литературные данные по заряду электрода [6] и адсорбционным параметрам [7, 8], нами построены зависимости т. н. з. от степени заполнения для н-валериановой кислоты, диэтилкетона, алифатических аминов (рис. 1). На рис. 2 приведена зависимость $\lg\varphi_{\varepsilon=0} - \lg\theta$. Как видно из рисунков, и в этом случае связь между адсорбционным Ψ_1 -потенциалом и степенью заполнения не может быть выражена уравнением (1) в широком интервале θ .

Еще более сложный характер имеет зависимость т. н. з. от G_1 -потенциала для органических соединений, способных адсорбироваться в двух различных положениях [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг, Л. С. Загайнова. Журн. физ. химии, **31**, 1042, 1957.
2. Л. С. Загайнова, А. Г. Стромберг. ДАН СССР, **105**, 747, 1955.
3. А. Г. Стромберг, Л. С. Загайнова. ДАН СССР, **97**, 107, 1954.
4. Б. Б. Дамаскин. Журн. физ. химии, **37**, 2483, 1963.
5. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, В. В. Батраков. Адсорбция органических соединений на электродах. «Наука», М., 1968.
6. П. Делахей. Двойной слой и кинетика электродных процессов. М., «Мир», 1967.
7. В. К. Венкатесян, Б. Б. Дамаскин. Журн. физ. химии, **39**, 129, 1965.
8. Р. Леркх, Б. Б. Дамаскин. Журн. физ. химии, **39**, 211, 1965.
9. Б. Б. Дамаскин. «Электрохимия», **4**, 675, 1968.