

Академик А. Н. ФРУМКИН, О. А. ПЕТРИЙ

ЗАВИСИМОСТЬ СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ
ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА ОТ ПОТЕНЦИАЛА
И СОСТАВА РАСТВОРА

Согласно представлениям, развитым в ⁽¹⁾, для обратимого платино-водородного электрода могут быть получены два уравнения Липпмана:

$$(\partial \sigma / \partial \varphi_A)_{\mu_{\text{HA}}, \mu_{\text{CA}}} = \Gamma_{\text{H}} = -Q', \quad (1)$$

$$(\partial \sigma / \partial \varphi_A)_{\mu_{\text{H}}, \mu_{\text{CA}}} = -\Gamma_{\text{H}^+} = -Q'', \quad (2)$$

где σ — свободная поверхностная энергия; φ_A — потенциал, отнесенный к электроду сравнения, обратимому относительно аниона A^- ; μ_{H} , μ_{HA} и μ_{CA} — химические потенциалы атомов водорода, кислоты HA и соли CA соответственно; Q' и Q'' — полные заряды поверхности; Γ_{H} и Γ_{H^+} — Гиббсовские адсорбции атомарного водорода и ионов водорода (величины Γ и μ выражены в электрических единицах). При выполнении условия $[\text{HA}] \ll [\text{CA}]$ потенциал электрода, обратимого относительно аниона A^- , при $\mu_{\text{CA}} = \text{const}$ можно считать постоянным и опустить индекс при φ_A , а величину μ_{HA} в уравнении (1) заменить на μ_{H^+} . При этом же условии величина Γ_{H^+} выражает приближенно свободный заряд поверхности. Соотношения, аналогичные уравнениям (1) и (2), выведенным для подкисленного раствора состава $\text{CA} + \text{HA}$, можно вывести и для подщелоченного раствора $\text{CA} + \text{COH}$. Так как уравнения (1) и (2) получены в предположении, что $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0$, где $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ — Гиббсовская адсорбция воды, то адсорбция кислорода Γ_{O} эквивалентна отрицательной адсорбции водорода ^(2, 3): $\Gamma_{\text{O}} = Q'$. В дальнейшем мы опустим индекс при величине Q' .

Соотношение (1) можно рассматривать как уравнение Липпмана платинового электрода при соблюдении постоянства μ_{H^+} . Соотношение (2) является уравнением Липпмана в условиях, когда изменение потенциала происходит за счет изменения μ_{H^+} при постоянном μ_{H} . Таким образом, в соответствии с уравнениями (1) и (2) в случае платинового электрода могут быть построены две кривые зависимости свободной поверхностной энергии от потенциала. Вдоль одной из них изменение электродного потенциала определяется изменением химического потенциала восстановителя ($\Delta\sigma$, φ -кривая 1-го рода), а вдоль другой — окислителя ($\Delta\sigma$, φ -кривая 2-го рода).

В настоящей работе выполнен расчет $\Delta\sigma$, φ -кривых 1-го и 2-го рода для платинированного платинового (Pt/Pt) электрода в растворах различного состава.

Из уравнения (1) следует, что $\Delta\sigma$, φ -кривая 1-го рода может быть получена интегрированием равновесной кривой заряжения платинового электрода, которая измерена при $\mu_{\text{H}^+} = \text{const}$. Такие кривые для растворов $10^{-2} \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$, $10^{-2} \text{ N HCl} + 1 \text{ N KCl}$, $10^{-2} \text{ N HBr} + 1 \text{ N KBr}$, $10^{-2} \text{ N NaOH} + 1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$ и $10^{-2} \text{ N KOH} + 1 \text{ N KX}$, где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- или J^- , были получены ранее в работах ⁽⁴⁻⁶⁾. Метод определения потенциала $\varphi_{Q=0}$, отвечающего максимуму свободной поверхностной энергии при $\mu_{\text{H}^+} = \text{const}$, был рассмотрен в ⁽⁷⁾. Там же приведены значения $\varphi_{Q=0}$ платинового электрода.

На рис. 1 показаны зависимости Q от φ_r для Pt/Pt-электрода в растворах разного состава, расположенные с учетом значений $\varphi_{\text{св}}$. Потенциалы φ_r отнесены к обратимому водородному электроду в том же растворе. При расчете $\Delta\sigma$, φ -кривых 1-го рода начальные участки Q , φ_r -кривых были экстраполированы до $\varphi_r = 0$, как показано пунктиром.

Для расчета $\Delta\sigma$, φ -кривых 2-го рода по уравнению (2) необходимо располагать зависимостью Γ_{H^+} от pH при $\varphi_r = \text{const}$. Точный метод определения такой зависимости, основанный на потенциометрическом титровании исследуемого раствора с двумя платиновыми электродами⁽⁸⁾, в настоящее время отрабатывается нами. В данной

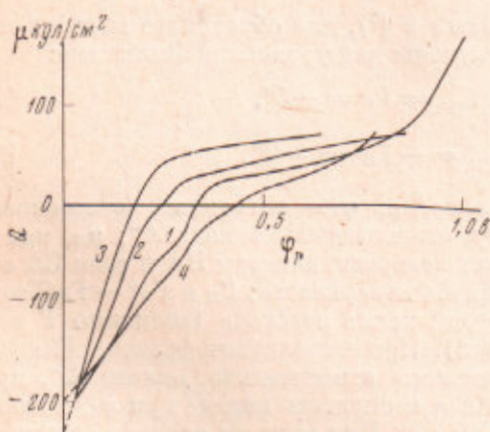


Рис. 1

Рис. 1. Кривые зарядения Pt/Pt-электрода в растворах: 1 — 10^{-2} N H_2SO_4 + 1 N Na_2SO_4 ; 2 — 10^{-2} N HCl + 1 N KCl ; 3 — 10^{-2} N HBr + 1 N KBr ; 4 — 10^{-2} N NaOH + 1 N Na_2SO_4 .

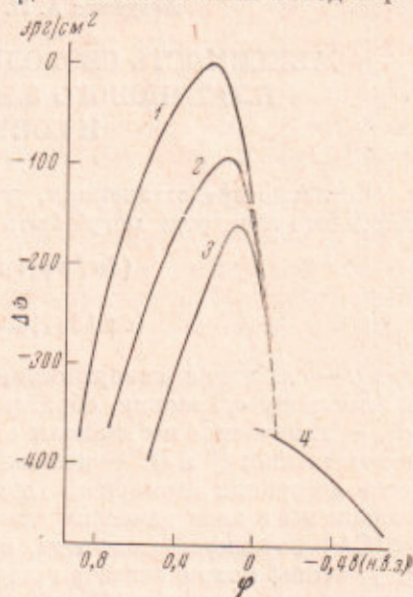


Рис. 2

Рис. 2. Кривые зависимости свободной поверхностной энергии от потенциала 1-го (кривые 1—3) и 2-го (кривая 4) рода в растворах: 1 — 10^{-2} N H_2SO_4 + 1 N Na_2SO_4 ; 2 — 10^{-2} N KCl + 1 N KCl ; 3 — 10^{-2} N HBr + 1 N KBr ; 4 — 1 N Na_2SO_4 , KCl или KBr .

работе был использован приближенный способ построения $\Delta\sigma$, φ -кривых 2-го рода. Для этого из данных работы⁽⁴⁾ были взяты значения Γ_{H^+} при $\varphi_r = \text{const}$ для pH 1,5 ÷ 4 и 12. Значения Γ_{H^+} для других pH были найдены интерполяцией. Затем интегрированием Γ_{H^+} , φ -кривых были рассчитаны $\Delta\sigma$, φ -кривые 2-го рода.

Результаты расчета $\Delta\sigma$, φ -кривых платинового электрода представлены на рис. 2—4. Пунктиром на этих рисунках изображены участки кривых, полученные экстраполяцией. Так как константы интегрирования неизвестны, условно принято равным 0 значение $\Delta\sigma$ в максимуме одной из кривых, изображенных на соответствующих рисунках. Направление оси абсцисс выбрано обратным направлению на рис. 1, т. е. таким же, как это принято при построении электрокапиллярных кривых ртутного электрода.

Несмотря на то, что абсолютные значения свободной поверхностной энергии из проведенных расчетов определить нельзя, взаимное расположение кривых 1-го и 2-го рода для растворов одной и той же соли может быть однозначно определено. Действительно, различные точки кривой 2-го рода соответствуют растворам разного pH. В частности, одна из точек относится к раствору того же pH, для которого построена кривая 1-го рода. Так как свободная поверхностная энергия является однозначной функцией φ и состава раствора, то эта точка должна быть общей для кривых 1-го и 2-го рода. Исходя из этого соображения и построив пред-

варительно кривую 2-го рода, можно определить также взаимное расположение $\Delta\sigma$, φ -кривых 1-го рода в кислом и щелочном растворах одной и той же соли.

При сопоставлении $\Delta\sigma$, φ -кривых 1-го рода в растворах разного состава, но одинакового pH (рис. 2 и 4) кривые перемещались в вертикальном направлении до совмещения их ниспадающих ветвей при отрицательных потенциалах. При этих потенциалах анионы раствора не адсорбируются на платине, а поверхность электрода практически полностью занята адсорбированным водородом. Небольшими различиями в адсорбируемости

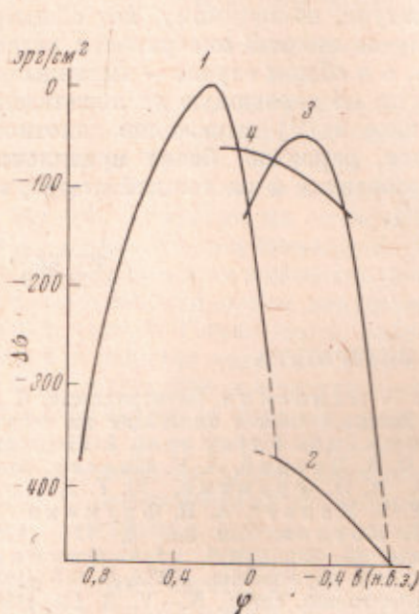


Рис. 3. Кривые зависимости свободной поверхностной энергии от потенциала 1-го (кривые 1 и 3) и 2-го (кривая 2 — $\varphi_r = 0$; кривая 4 — $\varphi_r = 240$ мв) рода в растворах: 1 — 10^{-2} N H_2SO_4 + 1 N Na_2SO_4 ; 2, 4 — 1 N Na_2SO_4 ; 3 — 10^{-2} N NaOH + 1 N Na_2SO_4 .

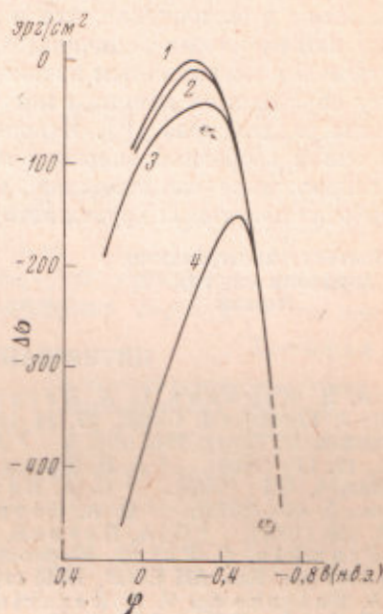


Рис. 4. Кривые зависимости свободной поверхностной энергии от потенциала 1-го рода в растворах: 1 — 10^{-2} N NaOH + 1 N Na_2SO_4 ; 2 — 10^{-2} N KOH + 1 N KCl ; 3 — 10^{-2} N KOH + 1 N KBr ; 4 — 10^{-2} N KOH + 1 N KJ .

ионов Na^+ и K^+ в первом приближении можно пренебречь. Поэтому свободная поверхностная энергия в растворах разного состава при рассматриваемых потенциалах должна быть одинакова. В соответствии с этим предположением проводилась и экстраполяция Q , φ_r -кривых в подкисленных растворах до $\varphi_r = 0$ на рис. 1. При указанном способе сопоставления $\Delta\sigma$, φ -кривых 1-го рода практически совпали также $\Delta\sigma$, φ -кривые 2-го рода в растворах 1N Na_2SO_4 , KCl и KBr , относящегося к $\varphi_r = 0$, что является подтверждением правильности сделанного предположения.

Из рис. 2—4 следует, что $\Delta\sigma$, φ -кривые 1-го рода как по форме, так и по характеру зависимости σ и $\varphi_{Q=0}$ от природы аниона соли напоминают электрокапиллярные кривые ртутного электрода. Однако свободная поверхностная энергия платинового электрода при $\mu_{\text{H}^+} = \text{const}$ изменяется гораздо сильнее при изменении φ , чем σ ртутного электрода. Это связано, в первую очередь, с адсорбцией на поверхности платины атомов водорода и кислорода. В условиях, когда $\mu_{\text{H}} = \text{const}$ ($\Delta\sigma$, φ -кривые 2-го рода), изменения σ значительно меньше, так как они обусловлены лишь изменением заряда двойного электрического слоя.

В подкисленных сульфатных растворах величины σ в максимуме кривых 1-го рода выше, чем в подщелоченных сульфатных растворах

(рис. 3). Это является следствием того, что при $\Phi_{\text{св}}$ в кислом сульфатном растворе заполнение поверхности ионами и атомами меньше, чем в щелочном (⁸). В подкисленных же растворах KCl и KBr величины σ оказываются ниже, чем в соответствующих подщелоченных растворах, что можно видеть при сравнении кривых рис. 2, 3 и 4. Это вызвано значительной адсорбцией анионов Cl^- и Br^- в кислых растворах (^{7, 9}). Кривая 2-го рода, относящаяся к значению $\Phi_r = 0$, лежит гораздо ниже кривой, характеризующей состояние поверхности при $\Phi_r = 0,24$ в (рис. 3), что связано с заполнением поверхности адсорбированным водородом при $\Phi_r = 0$.

Заметим в заключение, что в литературе, по-видимому, нет общепринятого наименования величины σ , в случае жидкой поверхности раздела идентичной с пограничным натяжением, а в общем случае — выражающей работу образования единицы поверхности, не зависящую от локализации границы раздела фаз (¹⁰). Используемое в (¹¹) выражение «плотность избыточной свободной энергии» является, вероятно, более правильным, чем сокращенное наименование, использованное в настоящей статье, как и в работах некоторых других авторов (¹²).

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
4 XI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Б. Б. Дамаскин, *Электрохимия*, 6, 614 (1970); *J. Electroanal. Chem.*, 27, 81 (1970); Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, П. Тарту, 1970, стр. 5. ² А. Frumkin, O. Petry et al., *J. Electroanal. Chem.*, 16, 175 (1968). ³ А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, А. М. Косая, *Электрохимия*, 4, 475 (1968). ⁴ О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, Ю. Г. Котлов, Там же, 5, 476 (1970). ⁵ О. А. Петрий, Р. В. Марвет, А. Н. Фрумкин, Там же, 3, 116 (1967). ⁶ О. А. Петрий, Ю. Г. Котлов, Там же, 4, 774 (1968). ⁷ A. Frumkin, O. Petry, *Electrochim. acta*, 15, 391 (1970). ⁸ А. Фрумкин, А. Шлыгин, *Изв. АН СССР*, 1936, стр. 773; *Acta physicochim. URSS*, 5, 819 (1936). ⁹ N. A. Balashova, V. E. Kazarinov, *Electroanal. chem.*, N.-Y., 3, 135 (1969). ¹⁰ J. W. Gibbs, *Collected Works*. Longmans, N. Y., 1928, p. 315. ¹¹ J. C. Eriksson, *Surf. Sc.*, 14, 221 (1969). ¹² R. Oriani, C. Johnson, *Modern Aspects of Electrochemistry*, 5, 93 (1969).