

УДК 541.13-533.583.266

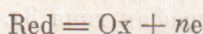
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. СОТНИКОВ, О. А. ЕСИН, Н. М. СИМКИН

ЗАВИСИМОСТЬ АДсорбЦИОННОЙ ПСЕВДОЕМКОСТИ ОТ ПОТЕНЦИАЛА В СЛУЧАЕ ПРИМЕНИМОСТИ ИЗОТЕРМЫ ТЕМКИНА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 21 IV 1971)

Известно (¹), что иногда акт разряда — ионизации:



протекает обратимо, в то время как удаление адсорбированного продукта реакции сильно заторможено. Фарадеевский импеданс таких электродов представляет собой адсорбционную pseudоемкость C , определяемую соотношением

$$C = \pm \frac{nF}{s} \frac{d\theta}{d\varphi}, \quad (1)$$

в котором θ — степень заполнения поверхности, nF — количество электричества, расходуемое на образование 1 моля адсорбированного вещества, s — молярная поверхность последнего.

В работах (^{2, 3}) показано, что при разряде ионов водорода на платине величина C остается постоянной в широком диапазоне потенциалов. Этот факт свидетельствует о применимости логарифмической изотермы адсорбции (⁴)

$$\theta = \frac{1}{f} \ln(a_0 P_{\text{адс}}), \quad (2)$$

связывающей θ с равновесным давлением адсорбата ($P_{\text{адс}}$) при средних заполнениях поверхности.

В работе (⁵) проанализирован более сложный случай изотермы Темкина

$$a_0 P_{\text{адс}} = \frac{\theta}{1 - \theta} e^{f\theta}, \quad (3)$$

формально совпадающей с адсорбционным уравнением Фрумкина (⁶). Однако не удалось получить зависимость C от φ в явном виде.

Существенный интерес представляет зависимость pseudоемкости от потенциала равномерно-неоднородной поверхности во всем диапазоне θ . Покажем, что это можно сделать воспользовавшись адсорбционным уравнением Темкина в общем виде

$$\theta = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + a_0 P_{\text{адс}}}{1 + a_0 P_{\text{адс}} \exp(-f)}. \quad (4)$$

При этом вместо формул (⁵) скоростей этапов разряда и ионизации применим соотношение:

$$\varphi = \text{const} \pm \frac{RT}{nF} \ln P_{\text{адс}}. \quad (5)$$

Дифференцирование (4) и (5) дает

$$C = \frac{n^2 F^2}{sRTf} \frac{a_0 P_{\text{адс}} [1 - \exp(-f)]}{(1 + a_0 P_{\text{адс}}) [1 + a_0 P_{\text{адс}} \exp(-f)]}. \quad (6)$$

Согласно (6) адсорбционная pseudоемкость максимальна

$$C_{\max} = \frac{n^2 F^2}{sRTf} \operatorname{th} \frac{f}{4}, \quad (7)$$

когда

$$P_{\text{адс}}^{\max} = \frac{1}{a_0} \exp \frac{f}{2}. \quad (8)$$

Сравнивая (4) и (8), видим, что наибольшему значению C отвечает $\theta = 1/2$, как и при адсорбции на однородной поверхности (5).

Из соотношений (5), (6) и (7) вытекает весьма простой явный вид зависимости адсорбционной pseudоемкости C от потенциала

$$C_{\max}/C - 1 = \operatorname{sh}^2 \frac{\gamma}{2} \left/ \operatorname{ch}^2 \frac{f}{4} \right., \quad (9)$$

справедливый для любых степеней заполнения поверхности. Безразмерный параметр $\gamma = \frac{nF}{RT} (\psi - \psi_{\max})$ характеризуется отклонением ψ от потенциала максимальной pseudоемкости ($\psi_{\max}$).

Рис. 1 иллюстрирует зависимость отношения $C/C_{\max}$ от γ при различных значениях фактора неоднородности поверхности f . При $f=0$ наблюдается сравнительно острый максимум, который становится более плоским с увеличением f .

На очень неоднородной поверхности ($f > 10$) существует область потенциалов с практически постоянной величиной pseudоемкости.

Характерно, что «полуширина» максимума ($\gamma_{1/2}$) зависит только от f . Действительно, из уравнения (9), следует, что при $C = \frac{1}{2} C_{\max}$

$$\operatorname{sh} \frac{\gamma_{1/2}}{2} = \operatorname{ch} \frac{f}{4}. \quad (10)$$

Это позволяет, определяя экспериментально зависимость C от потенциала в условиях применимости изотермы Темкина, найти по уравнению (10) фактор неоднородности f , а затем, с помощью выражения (7), оценить молярную поверхность адсорбированного вещества.

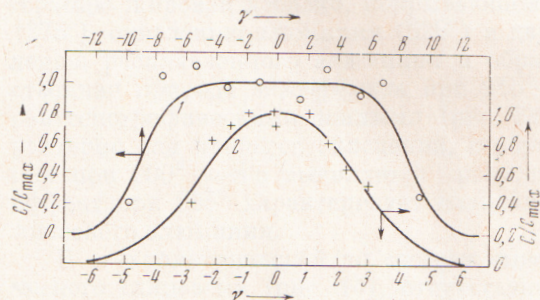


Рис. 2. Зависимость адсорбционной pseudоемкости от γ , рассчитанная по уравнению (8) при $f=18$ (1) и $f=5$ (2). Точки около кривых — экспериментальные данные при $t=800^\circ$: у 1 — для $\text{Cu} / \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, у 2 — для $\text{Cu} / \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$

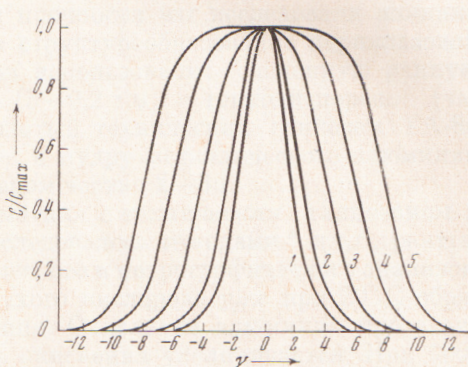


Рис. 1. Зависимость отношения $C/C_{\max}$ от γ для электродов с фактором неоднородности поверхности: $f=0$ (1), $f=4$ (2), $f=8$ (3), $f=12$ (4), $f=16$ (5)

Авторы данной работы, применив метод фарадеевского импеданса, измерили адсорбционную pseudоемкость на твердом медном электроде в расплавленных боросиликатах натрия, содержащих небольшое количество воды.

На рис. 2 приведена зависимость $C/C_{\max}$ от γ , рассчитанная по уравнению (9) при специально подобранных значениях f , а также экспе-

риментальные данные, характеризующие, вероятно, адсорбцию водорода. Удовлетворительное согласие вычисленных и опытных значений $C/C_{\max}$ свидетельствует о применимости выражения (9) к изученным системам.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило
10 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Фрумкин, В. С. Багодкий и др., Кинетика электродных процессов, М., 1952. ² A. I. Slygin, A. N. Frumkin, Acta physico-chim. URSS, 3, 791 (1935). ³ A. I. Slygin, B. V. Erchler, Acta physico — chim. URSS, 11, 45 (1939). ⁴ М. И. Темкин, ЖФХ, 15, 296 (1941). ⁵ Е. Гилеад, Б. Е. Конуэй, Современные аспекты электрохимии, М., 1967, стр. 392. ⁶ Б. Б. Дамаскин, Основные вопросы современной теоретической электрохимии, М., 1965, стр. 287.