

В. С. КРЫЛОВ, Л. И. БОГУСЛАВСКИЙ, Б. Т. ЛОЖКИН

**О РОЛИ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ ИОНОВ
НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ДВУХ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ
ЖИДКОСТЕЙ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 8 I 1976)

Исследование адсорбционных явлений на границе раздела между водными растворами электролитов и неводными диэлектрическими фазами представляет интерес в связи с тем, что эти явления часто оказывают существенное влияние на равновесные свойства межфазных поверхностей и на закономерности гетерогенных превращений и процессов межфазного обмена в системах жидкость/газ и жидкость/жидкость (¹). В последнее время интерес к межфазным скачкам потенциала на границах раздела между водными растворами электролитов и неводными растворителями возрастает в связи с неожиданными результатами, которые были получены в экспериментах по изучению равновесных электрических свойств ионоселективных жидких мембран (^{2, 3}).

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции валиномицина на границе раздела гептан/вода в присутствии 10^{-2} М КСl и без добавок электролита, полученные методом измерения объема капли. Из вида этих изотерм следует, что на границе гептан/вода молекулы валиномицина обладают ярко выраженными поверхностно-активными свойствами, которые заметно усиливаются в присутствии хлористого калия. Константа образования комплекса $[КВМ]^+$ равна, по данным (⁴), единице. При концентрации хлористого калия, равной 10^{-2} М (кривая 1), поверхностная концентрация комплексов не должна превышать 1% от общей плотности адсорбированных частиц при условии неизменности адсорбционных свойств валиномицина в присутствии ионов калия. Учитывая, однако, что добавление КСl приводит к заметному повышению адсорбции (ср. кривые 1 и 2), можно считать, что ионы $[КВМ]^+$ обладают большей поверхностной активностью и, несмотря на меньшую концентрацию в объеме, составляют значительную часть адсорбционного слоя. Возможно, что электростатическое притяжение между комплексами $[КВМ]^+$, с одной стороны, и противоионами в водной фазе, с другой стороны, также способствует повышению поверхностной активности комплексов. Анализ начальных участков изотерм подтверждает предположение о том, что адсорбционные слои, соответствующие кривым 1 и 2, состоят из разных частиц. Как следует из рис. 1, кривая 1 более вогнута, чем кривая 2. Это означает, что относительный вклад сил отталкивания в общую энергию межчастичного взаимодействия в адсорбционном слое, содержащем ионы $[КВМ]^+$, больше, чем аналогичный вклад для слоя, состоящего из молекул валиномицина. Естественно поэтому предположить, что основной рост потенциала в фазе гептана происходит вблизи границы раздела с водой и что ответственным за рост потенциала является слой специфически адсорбированных катионов $[КВМ]^+$, расположенный на некотором фиксированном расстоянии от поверхности воды. При этом в водной фазе может существовать адсорбированный слой противоионов (например, хлор-ионов), своим электрическим полем препятствующих уходу катионов в глубь гептана.

В свете вышеизложенного представляется целесообразным рассмотреть следующую модель структуры равновесного двойного электрического слоя на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей (см. рис. 2). Пусть область $0 \leq x \leq h$ представляет собой неограниченный плоскопараллельный слой неводной фазы (например, гептана), граничащий при $x=0$ с идеальной диэлектрической средой (например, с воздухом), а при $x=h$ — с водным раствором электролита. Пусть, далее, между водной и неводной фазами равновесно распределены катионы с валентностью z , имеющие заданную концентрацию C_0 в объеме водной фазы. Будем предполагать, что

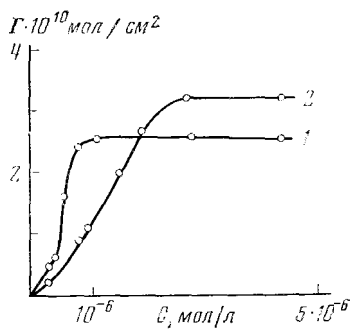


Рис. 1

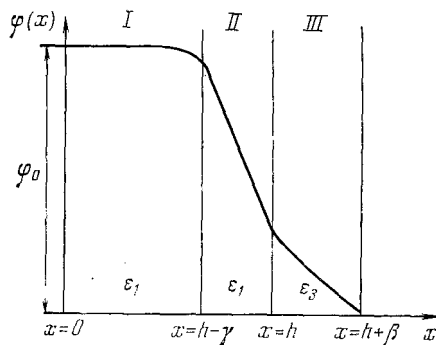


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы адсорбции валиномицина на фазовой границе гептап/вода без добавок электролита (I) и в присутствии фона 10^{-2} M KCl (2)

Рис. 2. Схематичное представление распределения потенциала внутри положительно заряженного слоя неводной фазы ($0 \leq x \leq h$), граничащего с концентрированным водным раствором электролита

анионы, присутствующие в водном растворе, не могут проникать в неводную фазу. Будем, кроме того, предполагать, что вследствие малости радиуса действия специфических адсорбционных сил центры всех адсорбированных катионов расположены в одной плоскости ($x=h-\gamma$) внутри неводной фазы, причем величина γ сравнима с радиусом катионов и, следовательно, пространство $h-\gamma \leq x \leq h$ не содержит свободных электрических зарядов. Наконец, будем для простоты считать, что водный раствор является сильно концентрированным и что, следовательно, падение потенциала за пределами водного гельмгольцевского слоя, $h \leq x \leq h+\beta$, можно не учитывать. В рамках сделанных выше предположений для распределения электрического потенциала может быть записана следующая система уравнений:

$$\frac{d^2\varphi^{(1)}}{dx^2} = -\frac{4\pi z F \chi C_0}{\epsilon_1} \exp\left(-\frac{zF\varphi^{(1)}}{RT}\right) \quad \text{при } 0 \leq x \leq h-\gamma; \quad (1)$$

$$\frac{d^2\varphi^{(2)}}{dx^2} = 0 \quad \text{при } h-\gamma \leq x \leq h; \quad (2)$$

$$\frac{d^2\varphi^{(3)}}{dx^2} = 0 \quad \text{при } h \leq x \leq h+\beta. \quad (3)$$

Здесь χ — коэффициент распределения катионов между водной и неводной фазами, ϵ_1 — диэлектрическая проницаемость неводной фазы, верхний индекс у потенциалов означает принадлежность к соответствующей области I, II или III.

При формулировке граничных условий к уравнениям (1) — (3) будем предполагать, что диэлектрические проницаемости в областях I и II одинаковы (это предположение представляется обоснованным, поскольку

объемные значения ϵ_1 , как правило, не сильно отличаются от единицы, ориентирующее же действие межфазной границы может привести только к уменьшению ϵ_1), а в области III эффективная диэлектрическая проницаемость ϵ_3 отлична как от ϵ_1 , так и от соответствующего объемного значения для воды. Обозначим через φ_0 полное падение потенциала в областях I—III, через Γ — плотность адсорбированных катионов в плоскости $x=h-\gamma$. Тогда граничные условия к уравнениям (1) — (3) будут иметь вид

$$\frac{d\varphi^{(1)}}{dx} = 0 \quad \text{при } x=0; \quad (4)$$

$$\varphi^{(1)} = \varphi^{(2)}, \quad \frac{d\varphi^{(1)}}{dx} - \frac{d\varphi^{(2)}}{dx} = \frac{4\pi z F \Gamma}{\epsilon_1} \quad \text{при } x=h-\gamma; \quad (5)$$

$$\varphi^{(2)} = \varphi^{(3)}, \quad \epsilon_1 \frac{d\varphi^{(2)}}{dx} = \epsilon_3 \frac{d\varphi^{(3)}}{dx} \quad \text{при } x=h; \quad (6)$$

$$\varphi^{(3)} = 0, \quad \text{при } x=h+\beta. \quad (7)$$

После интегрирования и подстановки констант, определенных из граничных условий (4) — (7), получаем следующие формулы для распределения потенциала:

$$\varphi^{(1)}(x) = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln[\cos^2 ax]; \quad (8)$$

$$\varphi^{(2)}(x) = \frac{2RT}{zF} \left\{ a \operatorname{tg}[a(h-\gamma)] + \frac{2\pi z^2 F^2 \Gamma}{\epsilon_1 RT} \right\} \left(h + \beta \frac{\epsilon_1}{\epsilon_3} - x \right); \quad (9)$$

$$\varphi^{(3)}(x) = \frac{2\epsilon_1 RT}{\epsilon_3 zF} \left\{ a \operatorname{tg}[a(h-\gamma)] + \frac{2\pi z^2 F^2 \Gamma}{\epsilon_1 RT} \right\} (h + \beta - x). \quad (10)$$

Величины a и φ_0 , входящие в эти формулы, определяются уравнениями

$$a = \left[\frac{2\pi z^2 F^2 \chi C_0}{\epsilon_1 RT} \exp\left(-\frac{zF\varphi_0}{RT}\right) \right]^{1/2}; \quad (11)$$

$$\frac{zF\varphi_0}{RT} = -\ln \cos^2[a(h-\gamma)] + 2 \left(\gamma + \beta \frac{\epsilon_1}{\epsilon_3} \right) \left\{ a \operatorname{tg}[a(h-\gamma)] + \frac{2\pi z F \Gamma}{\epsilon_1 RT} \right\}. \quad (12)$$

Из анализа выражений (11) и (12) следует, что в отсутствие специфической адсорбции катионов, т.е. при $\Gamma=0$, большие (по сравнению с RT/zF) скачки потенциала в системе могут в принципе возникать только при выполнении условия

$$h \approx \left[\frac{\epsilon_1 RT}{2\pi z^2 F^2 \chi C_0} \exp\left(\frac{zF\varphi_0}{RT}\right) \right]^{1/2}. \quad (13)$$

При $\varphi_0=10$ и в $C_0=10^{-6}$ мол/л оценка по формуле (13) дает для толщины слоя гептана значение $h \approx 10^{80} \chi^{-1/2}$ см. Поскольку величина χ , по определению (1), равна

$$\chi = \exp\left(\frac{\Delta\mu}{RT}\right),$$

где $\Delta\mu$ — выигрыш энергии при переходе катиона из водной фазы в неводную, то для того чтобы разность потенциалов $\varphi_0 \approx 10$ в успевала развиться на слое $h \approx 1$ см, выигрыш энергии $\Delta\mu$ должен составлять не менее 10 эв/моль. Эту величину вряд ли можно считать реальной.

В случае, если величина Γ отлична от нуля, уравнение (12) имеет решение, удовлетворяющее условию $zF\phi_0 \gg RT$ в широком интервале значений параметров a и χ . Так, при выполнении условия

$$\sqrt{\frac{2\pi z^2 F^2 h^2 \chi C_0}{\epsilon_1 RT}} \ll \exp\left(\frac{2\pi z^2 F^2 \gamma \Gamma}{\epsilon_1 RT}\right) \quad (14)$$

решение уравнения (12) не зависит от толщины слоя h и имеет вид

$$\phi_0 = \frac{4\pi z F \Gamma}{\epsilon_1} \left(\gamma + \beta \frac{\epsilon_1}{\epsilon_3} \right). \quad (15)$$

При $\Gamma = 3 \cdot 10^{-10}$ мол/см² (см. рис. 1), $\epsilon_1 = 2$, $\epsilon_3 = 15$, $\gamma = \beta = 3$ Å из формулы (15) находим: $\phi_0 \approx 7,5$ в, что вполне согласуется с наблюдаемыми скачками потенциала на границе гептан/вода (², ³). С помощью изотермы 1, представленной на рис. 1, можно по формуле (15) рассчитать концентрационную зависимость потенциала ϕ_0 . Результаты такого расчета также находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
4 I 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. T. Davies, E. K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, N. Y. - London, 1963.
- ² А. Н. Фрумкин, М. И. Гугешавили, Л. И. Богуславский, ДАН, т. 198, 1452 (1971).
- ³ М. И. Гугешавили, Л. И. Богуславский, А. Н. Фрумкин, ДАН, т. 206, 985 (1972).
- ⁴ G. Stark, B. Kettner et al., *Biophys. J.*, v. 11, 981 (1971).