

Электрокапиллярные явления

- Электрокапиллярные явления отражают зависимость пограничного натяжения на границе электрод/раствор от потенциала электрода и состава раствора.
- Для жидких металлов (ртуть, галлий, амальгамы, расплавы) пограничное натяжение γ совпадает с обратимой поверхностной работой σ и может быть экспериментально измерено,

Условия изменения поверхностной энергии в жидких металлах и сплавах

- жидкая граница раздела допускает изменение ее поверхности в обратимых условиях (достаточно, например, наклонить стаканчик со ртутью, покрытой раствором, чтобы изменилась поверхность ртутного электрода).
- небольшое упругое растяжение твердого электрода приводит к увеличению расстояния между атомами металла на поверхности, а следовательно, растянутая поверхность не идентична первоначальной и имеет иное значение σ

Связь пограничного натяжения с обратимой поверхностной работой

Если при упругом растяжении площадь поверхности увеличилась на ds , то затраченная на растяжение работа равна

$$\gamma ds = d(\sigma s) = \sigma ds + s d\sigma.$$

Из уравнения (7.3.1) следует, что пограничное натяжение γ и обратимая поверхностная работа σ в общем случае связаны соотношением

$$\gamma = \sigma + \frac{d\sigma}{d \ln s}.$$

- Для жидких электродов $d\sigma/dl_{ns} = 0$, так как увеличение поверхности не изменяет ее структуры, а потому $\gamma = \sigma$.
- На твердых электродах в области упругой деформации можно измерить γ , тогда как величина σ недоступна для экспериментального определения
- величина γ в общем случае является тензором.
- Поэтому формулы, связывающие γ со скалярной величиной σ , справедливы только для изотропных поверхностей, работа растяжения которых не зависит от направления приложенной силы.

методы измерения пограничного натяжения жидких электродов.

- метод стационарных капель основан на изучении формы металлической капли, расположенной в растворе на гладкой горизонтальной поверхности.
- Капиллярного электрометра

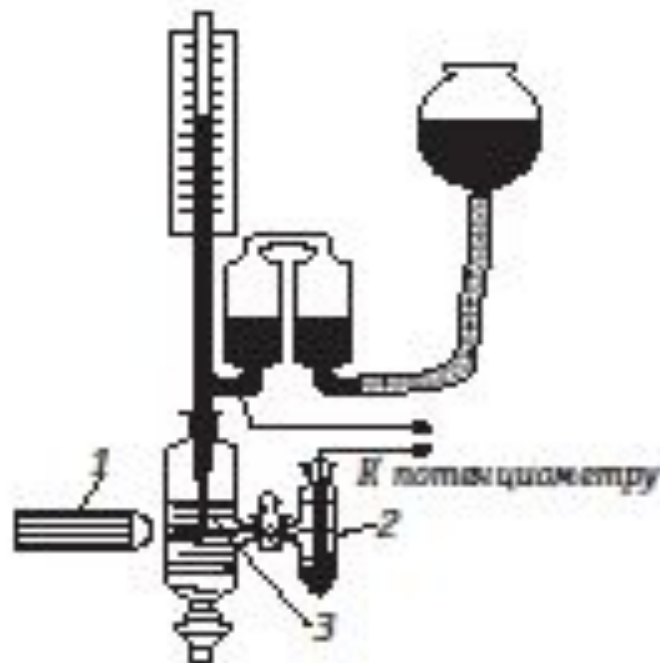


Рис. 7.6. Упрощенная схема капиллярного электрометра Гуи:

1 — горизонтальный микроскоп; 2 — каломельный электрод; 3 — конический капилляр

Метод стационарных капель

- Под действием сил пограничного натяжения капля стремится приобрести сферическую форму, так как из всех тел с равным объемом сфера имеет наименьшую поверхность.
- С другой стороны, сила тяжести стремится сплющить каплю.
- По форме капли с помощью уравнения Лапласа
- можно рассчитать σ .
- *Метод* дает абсолютные значения пограничного натяжения, но является весьма трудоемким.

метод капиллярного электрометра

- Жидкий металл находится в вертикальной трубке, которая снизу заканчивается коническим капилляром. Капилляр погружен в исследуемый раствор.
- Граница между электродом и раствором находится внутри капилляра, и за ее положением можно следить при помощи горизонтального микроскопа.
- Изменение потенциала электрода или состава раствора приводит к изменению σ и к перемещению границы раздела внутри капилляра.
- если при помощи системы сообщающихся сосудов и подъемника так изменить высоту металла в трубке, чтобы мениск в капилляре занял свое первоначальное положение, то высота столба жидкого металла h *оказывается пропорциональной σ* .
- *Константу пропорциональности в соотношении $\sigma = kh$ определяют по измерениям в растворе заданного состава (например, NaHSO_4), для которого σ может быть получена методом стационарных капель.*

электрокапиллярная кривая

- Это зависимость пограничного натяжения от потенциала электрода, в первом приближении имеет форму перевернуто параболы с максимумом при потенциале нулевого заряда

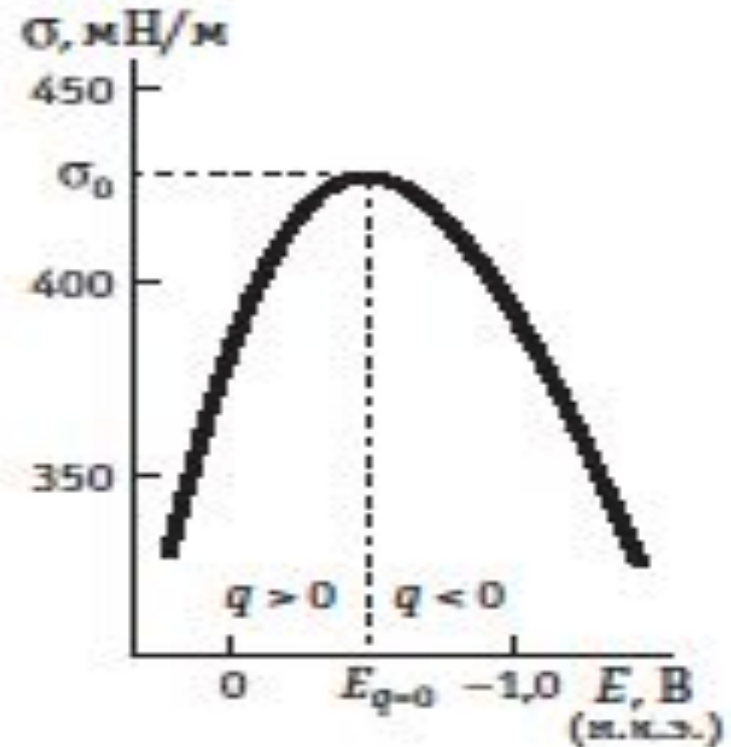


Рис. 7.7. Электрокапиллярная кривая ртутного электрода в 0,5 М растворе Na_2SO_4

- Качественно такую форму σ, E кривой можно объяснить тем, что отталкивание одноименных зарядов на поверхности металла, которое тем сильнее, чем больше $|q|$, уменьшает работу, необходимую для увеличения поверхности электрода, т. е. величину σ

Уравнения Нернста для ртутного электрода

Предположим, что ртуть на дне стакана покрыта раствором, содержащим различные ионы, в том числе и ионы Hg_2^{2+} . Из условия электрохимического равновесия $\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$ для гальвани-потенциала на границе ртуть/раствор можно получить уравнение Нернста

$$\Delta_{\text{P}}^{\text{Hg}} \varphi = \text{const} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}},$$

Уравнение Гиббса для ртутного электрода

Помимо уравнения Нернста к рассматриваемой системе применимо уравнение Гиббса (7.1.1), которое удобно переписать, выделив из общей суммы слагаемые, относящиеся к ионам ртути:

$$d\sigma = -\Gamma_{\text{Hg}_2^{2+}} RT d \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}} - RT \sum_{i \neq \text{Hg}_2^{2+}} (\Gamma_i d \ln a_i)$$

Физический смысл величины

- Предположим, что на единице поверхности ртути имеется q положительных зарядов.
- Чтобы образовать единицу новой поверхности и создать на ней q положительных зарядов (без подачи зарядов извне), $q/2F$ ионов $Hg_2(2+)$ должно перейти из раствора в металл.
- При этом концентрация ионов ртути в растворе уменьшится на $q/2F$ и такое же количество ионов ртути надо внести в раствор для сохранения первоначального

$$\Gamma_{Hg_2^{2+}} = \frac{q}{2F}$$

эвательно,

основное уравнение электрокапиллярности

$$d\sigma = -q dE_j - \zeta \frac{RT}{z_j F} d \ln a_j - RT \sum_i (\Gamma_i d \ln a_i)$$

где суммирование проводится по всем компонентам раствора (включая ионы j), за исключением ионов ртути и молекул растворителя.

Уравнение Липпмана

Частным случаем основного уравнения электрокапиллярности при постоянном составе раствора является уравнение Липпмана:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial E}\right)_c = -q.$$

Таким образом, наклон электрокапиллярной кривой дает заряд поверхности электрода, а положение ее максимума, где $q = 0$, определяет потенциал нулевого заряда.

Уравнение электрокапиллярности для бинарного электролита в цепях без переноса

В растворе бинарного 1,1-валентного электролита (например, KCl) из общего уравнения (7.3.9) с учетом того, что $q = F\Gamma_- - F\Gamma_+$, а $d \ln a_+ + d \ln a_- = 2 d \ln a_{\pm}$, вытекают следующие уравнения:

$$d\sigma = -q dE_- - 2RT\Gamma_+ d \ln a_{\pm};$$

$$d\sigma = -q dE_+ - 2RT\Gamma_- d \ln a_{\pm}.$$

В первом случае электрод сравнения обратим по аниону (в растворе KCl это каломельный или хлорсеребряный электрод), а во втором — по катиону (в растворе KCl это амальгама калия или ионселективный электрод на ион K^+).

$$\Gamma_+ = -\frac{1}{2RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_{\pm}} \right)_{E_-} \quad \text{и} \quad \Gamma_- = -\frac{1}{2RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_{\pm}} \right)_{E_+}.$$

Условие электронейтральности, согласно которому в растворе 1,1-валентного электролита $q = F(\Gamma_- - \Gamma_+)$, позволяет проверить самосогласованность величин q , Γ_- и Γ_+ , полученных из опытных данных с помощью уравнений

Уравнение Липпмана для постоянного электрода сравнения

- при измерении электрокапиллярных кривых потенциал ртутного электрода измеряют относительно постоянного электрода сравнения, который отделен от исследуемого электролитическим мостиком, заполненным насыщенным раствором KCl или NH_4NO_3 для элиминирования диффузионного потенциала используется уравнение Липпмана

$$d\sigma = -q dE - RT(\Gamma_+ d \ln a_+ + \Gamma_- d \ln a_-),$$

- Электрокапиллярный метод позволяет определить
- заряд электрода,
- потенциал нулевого заряда,
- поверхностные избытки катионов и анионов,
- а также нейтральных органических молекул — Горг.

Нахождение $\Gamma_{\text{орг.}}$ при постоянной концентрации фонового электролита

- варьируют концентрацию органического вещества и используют формулу

$$\Gamma_{\text{орг}} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_{\text{орг}}} \right)_E,$$

дифференциальная емкость
двойного электрического слоя

$$C = \left(\frac{\partial q}{\partial E} \right)_{\mu_i} = - \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial E^2} \right)_{\mu_i}.$$

Анализ электрокапиллярных кривых

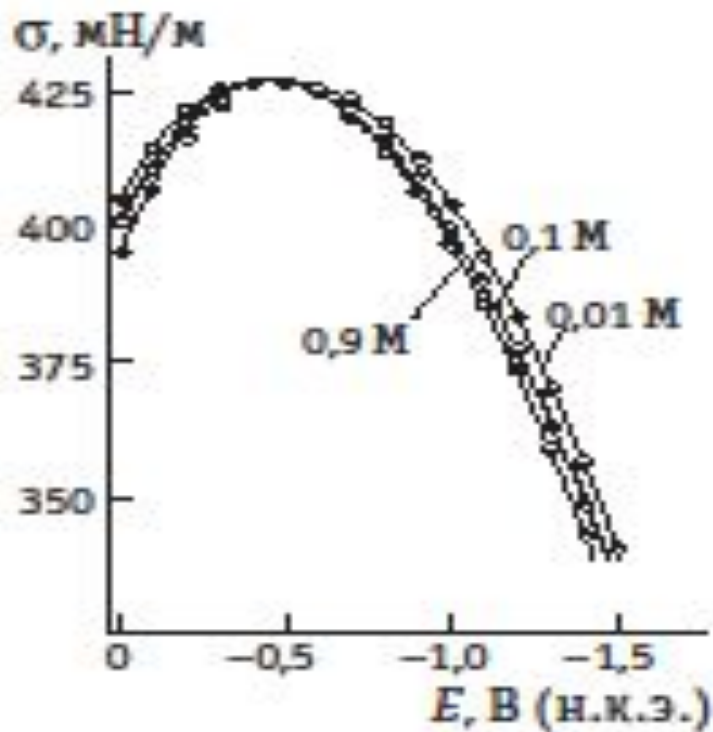


Рис. 7.8. Электрокапиллярные кривые ртутного электрода в водных растворах фторида натрия разной концентрации

- Форма электрокапиллярных кривых зависит от концентрации
- и состава раствора.
- В максимуме, где $q = 0$, эти кривые практически совпадают.
- Поэтому в этой точке $\Gamma^+ + \Gamma^- = 0$.
- Но поскольку при $q = 0$ в растворе 1,1 валентного электролита $\Gamma^+ = \Gamma^-$, то, следовательно, при потенциале
- нулевого заряда в растворе NaF $\Gamma^+ = \Gamma^- = 0$.

Определение природы адсорбции

- С ростом концентрации NaF наклон восходящего и нисходящего участков σ, E кривой становится более крутым
- Если предположить, что адсорбция ионов Na^+ и F^- обусловлена только электростатическими силами, то, исходя из уравнения Липпмана, можно ожидать сдвига ветвей σ, E кривой, равного при значительном удалении от $E_{q=0}$ приблизительно 59 мВ для изменения концентрации NaF в 10 раз.
- Согласие экспериментальных данных с таким выводом можно рассматривать как подтверждение электростатической природы адсорбции ионов Na^+ и F^- .

Гидратация ионов

- В концентрированных (>1 М) растворах поверхностно - неактивных электролитов вблизи потенциала нулевого заряда наблюдается увеличение σ с ростом концентрации.
- это указывает на отрицательную адсорбцию соли: $\Gamma_+ = \Gamma_- < 0$.
- Ее причиной является гидратация ионов, в результате которой между поверхностью электрода и ионами оказывается слой молекул растворителя.

Специфическая адсорбция анионов

- Специфическая адсорбция анионов на незаряженной поверхности ртутного электрода проявляется в снижении электрокапиллярного максимума, а возникновение скачка потенциала между слоем специфически адсорбированных анионов и притянутыми к ним катионами — в сдвиге потенциала нулевого заряда в отрицательную сторону по сравнению с $E_{q=0}$ в растворе NaF.

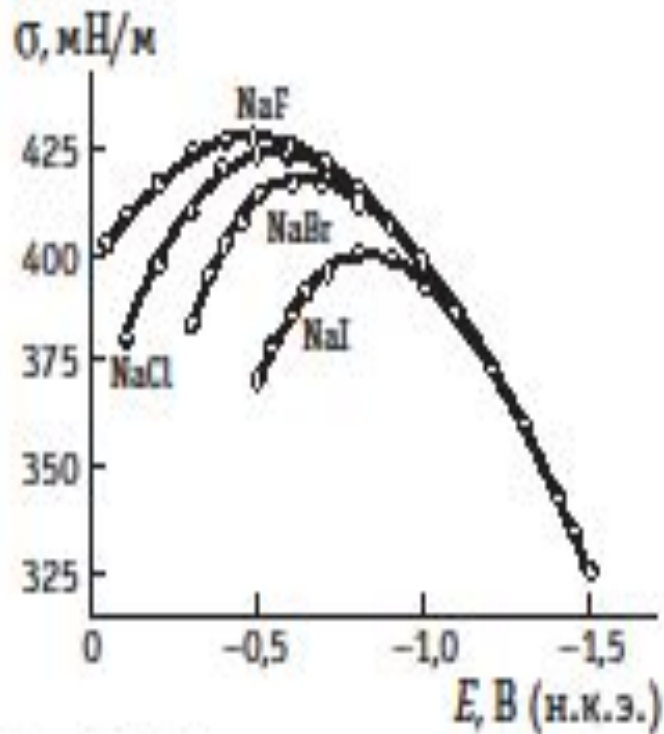


Рис. 7.10. Электрокапиллярные кривые ртутного электрода в 0,9 М растворах галогенидов натрия

Анализ кривых

- специфическая адсорбция галогенид-ионов растет в ряду $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$.
- Эту закономерность можно объяснить снижением энергии гидратации ионов по мере увеличения их собственного радиуса, в результате чего менее гидратированные ионы получают возможность ближе подойти к поверхности электрода, а это ведет к возникновению между анионом и металлом специфического притяжения.
- При достаточно отрицательных потенциалах анионы десорбируются, и электрокапиллярные кривые в растворах, отличающихся только природой аниона, совпадают

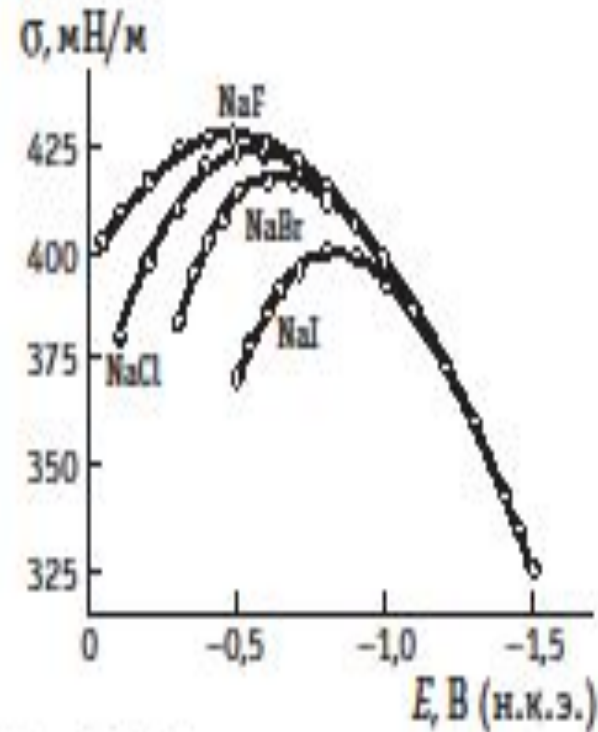


Рис. 7.10. Электрокапиллярные кривые ртутного электрода в 0,9 М растворах галогенидов натрия

Расчет специфической адсорбции ИОНОВ

- Чтобы рассчитать специфическую адсорбцию ионов, которая практически равна их поверхностной концентрации A_i , электрокапиллярные измерения проводят в смесях поверхностно-активного и поверхностно-неактивного электролитов с постоянной ионной силой, например:
 - $tcMNaI + (1 - t)c M NaF$, (7.3.A)
 - где c — общая концентрация смеси; t — доля поверхностно-активного электролита.

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln m} \right)_E = A_{\Gamma}.$$

растворе с постоянной ионной силой изменениями коэффициентов активности с изменением m можно пренебречь. Поэтому в системе (7.3А)

$$d \ln a_{\text{Na}^+} = d \ln c = 0, \quad d \ln a_{\Gamma} = d \ln mc = d \ln m = \frac{dm}{m},$$

$$d \ln a_{\text{F}^-} = d \ln [(1-m)c] = d \ln (1-m) = -\frac{dm}{1-m},$$

так что основное уравнение электрохимического потенциала принимает вид

$$d\sigma = -q dE - RT A_{\Gamma} d \ln m - RT \Gamma_{\Gamma}^{(2)} \frac{dm}{m} + RT \Gamma_{\text{F}^-}^{(2)} \frac{dm}{1-m},$$

где $\Gamma_{\Gamma}^{(2)}$ и $\Gamma_{\text{F}^-}^{(2)}$ — поверхностные избытки ионов Γ и F^- в диффузной части ионной обкладки двойного слоя. Последние обусловлены только кулоновским взаимодействием этих ионов с суммарным зарядом $q - FA_{\Gamma}$, а потому

$$\frac{\Gamma_{\Gamma}^{(2)}}{\Gamma_{\text{F}^-}^{(2)}} = \frac{m}{1-m}.$$

При этом условии сумма двух последних слагаемых в выражении для $d\sigma$ равна нулю, и при $E = \text{const}$ $d\sigma = -RT A_{\Gamma} d \ln m$,

Анализ капиллярных кривых в присутствии адсорбции полярных органических веществ

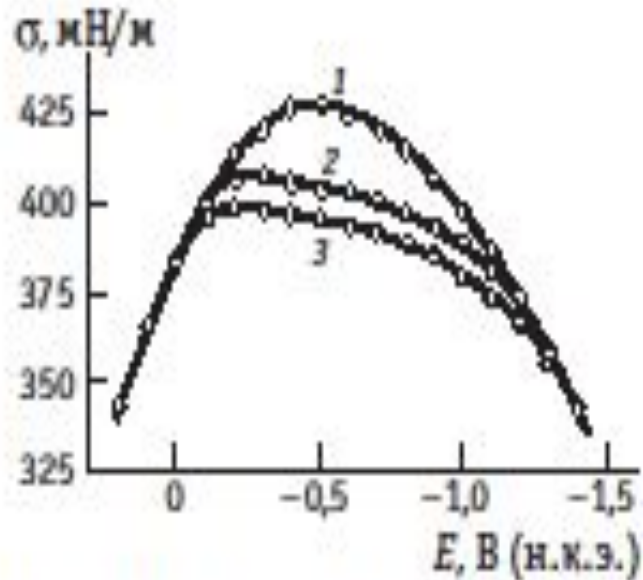


Рис. 7.11. Электрокапиллярные кривые ртутного электрода в 0,5 М раствор Na_2SO_4 (1), а также с добавками 0,1 М $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (2) и 0,2 М $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (3)

- При адсорбции *n*-бутилового спирта на ртутном электроде снижается пограничное натяжение и смещается потенциал электрокапиллярного максимума.
- При достаточно больших положительных и отрицательных зарядах поверхности σ, E -кривые в присутствии и в отсутствие органического вещества совпадают, что указывает на его десорбцию.
- Причина десорбции состоит в том, что заряженный конденсатор — двойной электрический слой — втягивает вещество с более высокой диэлектрической постоянной ϵ . Поскольку $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} > \epsilon_{\text{орг}}$, то при больших $|q|$ вода вытесняет органическое вещество из поверхностного слоя, несмотря на его специфическую адсорбцию
- В приведенном примере сдвиг $E_{q=0}$ происходит в положительную сторону

Полярографический метод

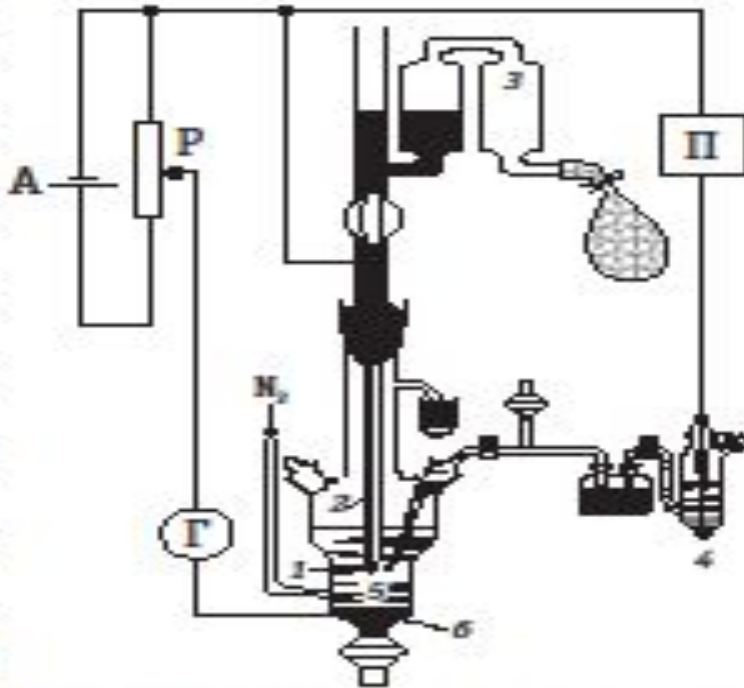


Рис. 8.6. Принципиальная схема полярографической установки:

А — аккумулятор; Р — делитель напряжения; П — потенциометр; Г — гальванометр; 1 — растущая ртутная капля; 2 — капилляр; 3 — система для регулирования высоты ртутного столба; 4 — электрод сравнения; 5 — раствор электролита; 6 — вспомогательный ртутный электрод

- В полярографическом методе применяется *ртутный капельный электрод* (рис. 8.6).
- Он состоит из длинного узкого капилляра, на конце которого периодически образуются и отрываются небольшие ртутные капли (диаметром около 1–2 мм). Поляризация капли осуществляется относительно большого ртутного электрода на дне ячейки,
- потенциал измеряется по отношению к
- постоянному электроду сравнения (обычно это нормальный или
- Насыщенный каломельный электрод).
- Ток в цепи капельного электрода оказывается функцией времени.
- Зависимость среднего тока I от потенциала E называется

Уравнение Ильковича

В действительности реальная толщина диффузионного слоя оказывается меньше, чем рассчитанная для неподвижного электрода, поскольку поверхность капли, растягиваясь, движется навстречу фронту диффузии. Для получения правильного результата в формулу (8.5.6) нужно ввести дополнительный коэффициент, равный $\sqrt{7/3} = 1,525$ (Д. Илькович, 1934 г.). Таким образом, при 25°C , когда $\rho = 13,534 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, выражение для тока, текущего на ртутный капельный электрод, принимает вид

$$I = 7,34 \cdot 10^{-3} nFD_k^{1/2} \pi^{3/2} r^{3/2} t^{1/6} (c_k^0 - c_k^s)$$

где коэффициент $7,34 \cdot 10^{-3}$ соответствует следующим размерностям: $[I] = \text{А}$; $[nF] = \text{Кл/моль}$; $[D_k] = \text{м}^2/\text{с}$; $[r] = \text{кг/с}$; $[t] = \text{с}$ и $[c_k] = \text{моль/м}^3$.

Уравнение Гейровского - Ильковича

$$I = \frac{\bar{I}_d}{1 + \exp\left[\frac{nF}{RT}(E - E_{1/2})\right]} = \frac{\bar{I}_d}{1 + P(E)}$$

называется уравнением обратимой катодной полярографической волны Гейровского - Ильковича. Полярограмма, рассчитанная по этому уравнению, представлена на рис. 8.8. При $E = E_{1/2}$ ток $\bar{I} = \bar{I}_d / 2$; при $E \gg E_{1/2}$ $\bar{I} \rightarrow 0$, а при $E \ll E_{1/2}$ ток $\bar{I} \rightarrow \bar{I}_d$. Таким образом, по полярограмме можно определить потенциал полуволны и средний предельный диффузионный ток. Поскольку $E_{1/2}$ характеризует исследуемую систему, а \bar{I}_d пропорционален объемной концентрации реагирующего вещества, полярографический метод открывает широкие возможности для проведения качественного и количественного анализа.

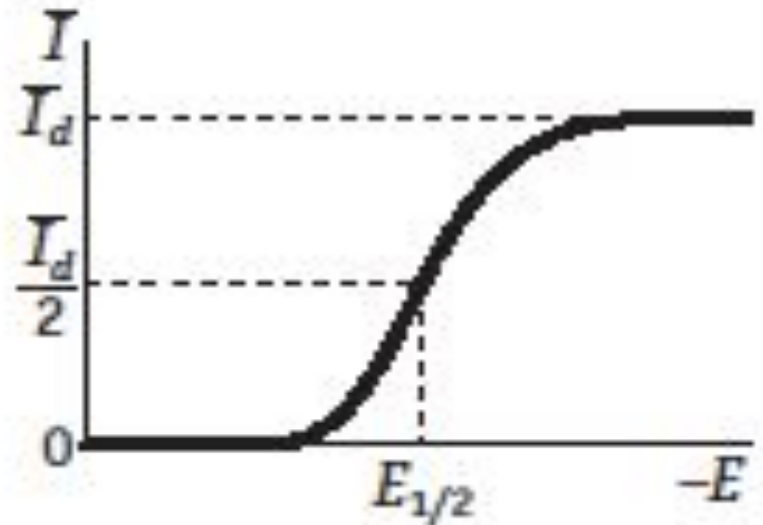


Рис. 8.8. Идеальная форма полярограммы:

I_d — средний предельный диффузионный ток; $E_{1/2}$ — потенциал полуволны