

# **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  $\gamma$  совпадает с обратимой поверхностной работой  $\sigma$  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  $\sigma$

# 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  $\gamma$  и обратимая поверхностная работа  $\sigma$  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  $\gamma$ , тогда как величина  $\sigma$  недоступна для экспериментального определения
- величина  $\gamma$  в общем случае является тензором.
- Поэтому формулы, связывающие  $\gamma$  со скалярной величиной  $\sigma$ , 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

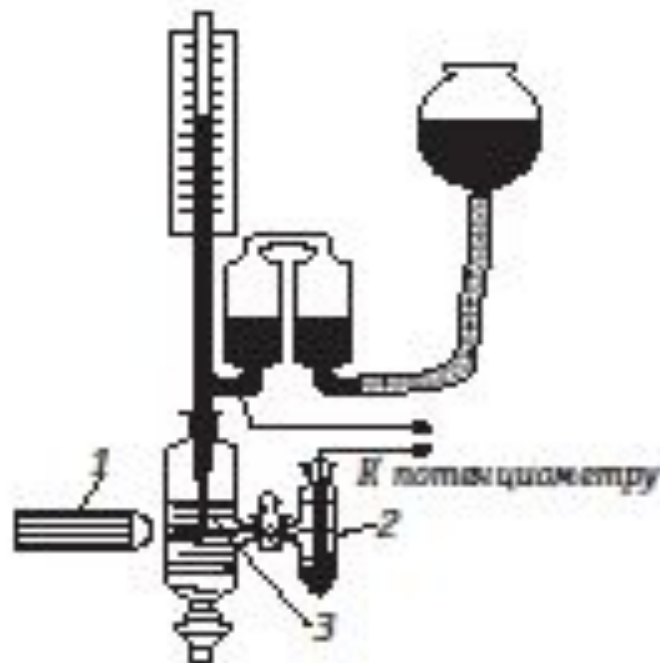


Рис. 7.6. Упрощенная схема капиллярного электрометра Гуи:  
1 — горизонтальный микроскоп; 2 — каломельный электрод; 3 — конический капилляр

# 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  $\sigma$ .
- *Метод* дает абсолютные значения пограничного натяжения, но является весьма трудоемким.

# метод капиллярного электromетра

- 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  $\sigma$  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  $\sigma$* .
- *Константу пропорциональности в соотношении  $\sigma = kh$  определяют по измерениям в растворе заданного состава (например,  $\text{NaHSO}_4$ ), для которого  $\sigma$  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

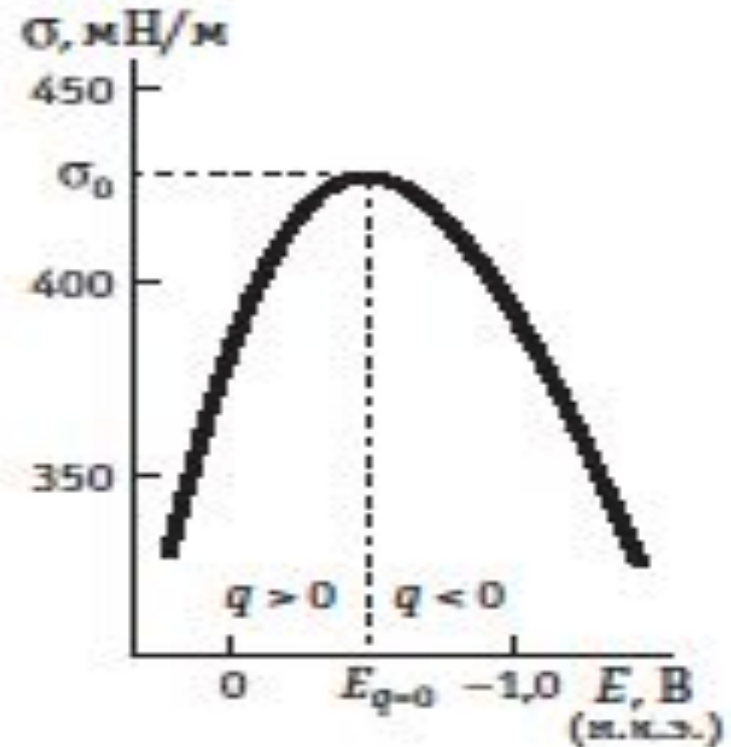


Рис. 7.7. Электрокапиллярная кривая ртутного электрода в 0,5 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

- Качественно такую форму  $\sigma, E$  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  $\sigma$

# Уравнения Нернста для ртутного электрода

Предположим, что ртуть на дне стакана покрыта раствором, содержащим различные ионы, в том числе и ионы  $\text{Hg}_2^{2+}$ . 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:

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

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  $q$ ,  $\Gamma_-$  и  $\Gamma_+$ , 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  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  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

$$C = \left( \frac{\partial q}{\partial E} \right)_{\mu_1} = - \left( \frac{\partial^2 \sigma}{\partial E^2} \right)_{\mu_1}.$$

# Анализ электрокапиллярных кривых

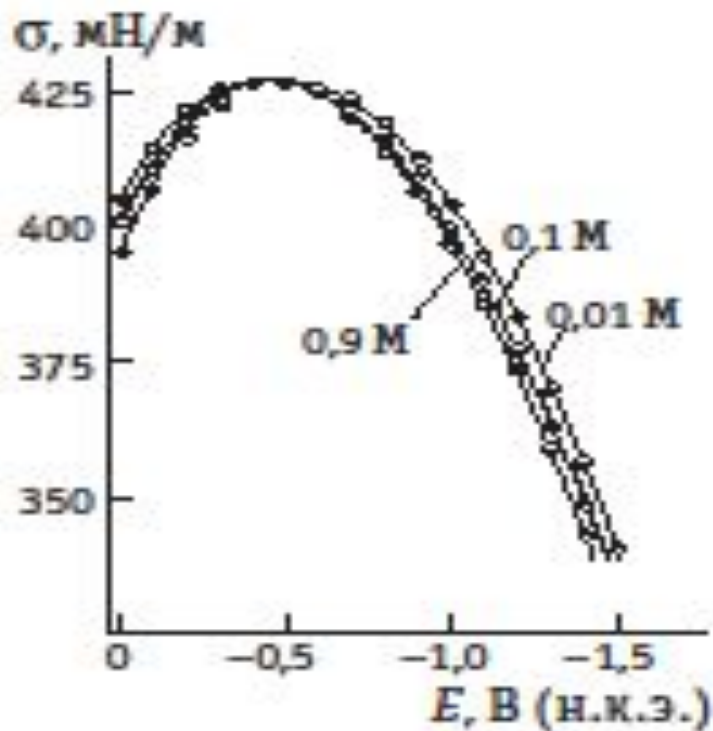


Рис. 7.8. Электрокапиллярные кривые ртутного электрода в водных растворах фторида натрия разной концентрации

- 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  $\sigma, E$  кривой становится более крутым
- Если предположить, что адсорбция ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{F}^-$  обусловлена только электростатическими силами, то, исходя из уравнения Липпмана, можно ожидать сдвига ветвей  $\sigma, E$  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  $\text{Na}^+$  и  $\text{F}^-$ .

# Гидратация ионов

- В концентрированных ( $>1$  М) растворах поверхностно - неактивных электролитов вблизи потенциала нулевого заряда наблюдается увеличение  $\sigma$  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.

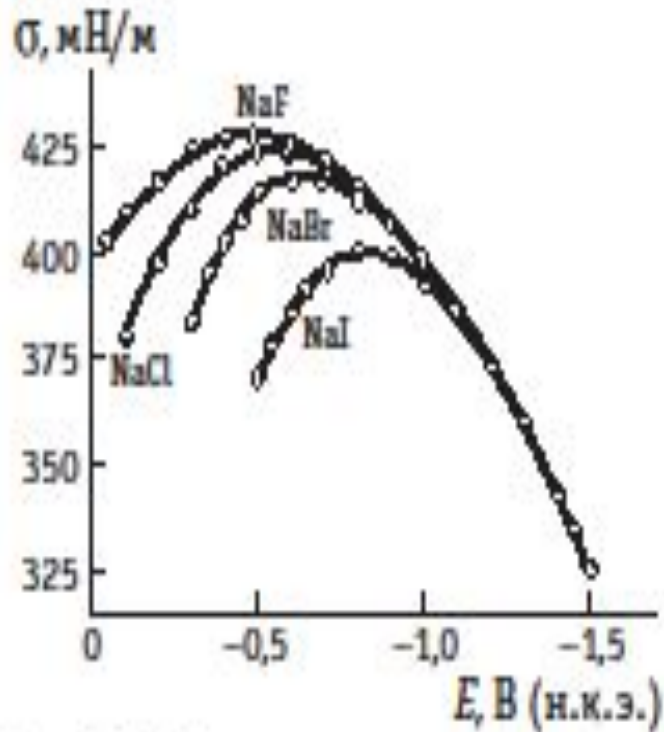


Рис. 7.10. Электрокапиллярные кривые ртутного электрода в 0,9 М растворах галогенидов натрия



# 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

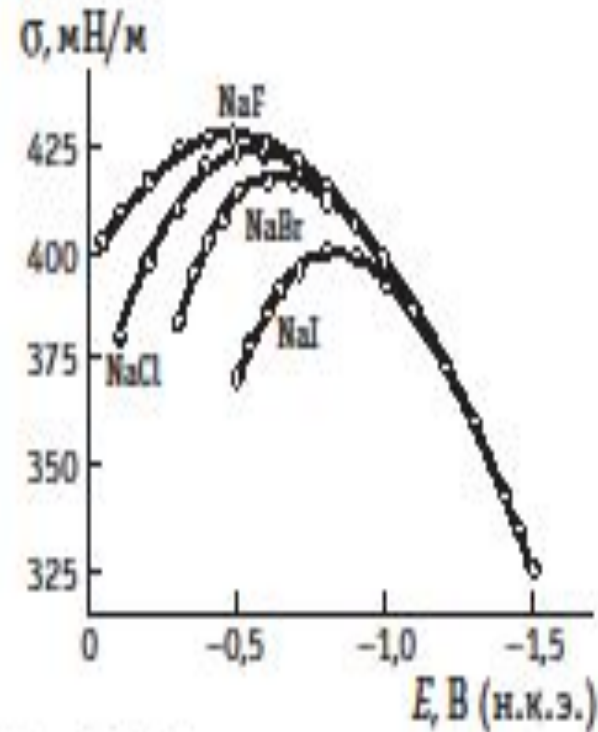


Рис. 7.10. Электрокапиллярные кривые ртутного электрода в 0,9 М растворах галогенидов натрия

# 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  $\Gamma$  и  $\text{F}^-$  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

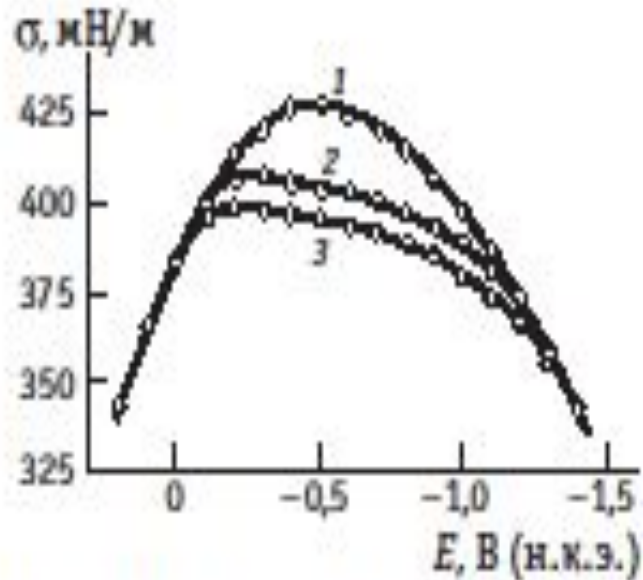


Рис. 7.11. Электрокапиллярные кривые ртутного электрода в 0,5 М раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (1), а также с добавками 0,1 М  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$  (2) и 0,2 М  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$  (3)

- При адсорбции *n*-бутилового спирта на ртутном электроде снижается пограничное натяжение и смещается потенциал электрокапиллярного максимума.
- При достаточно больших положительных и отрицательных зарядах поверхности  $\sigma, E$ -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  $\epsilon$ . 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

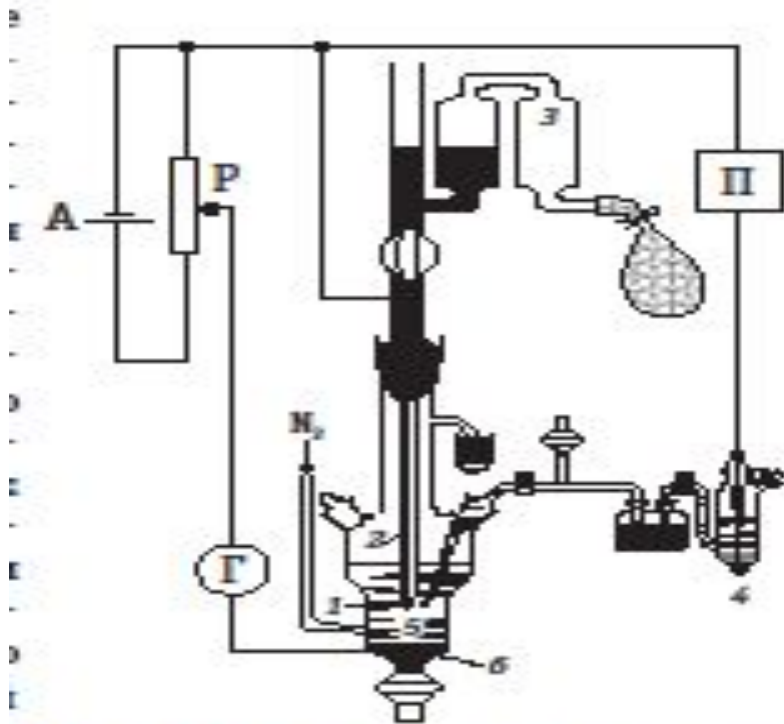


Рис. 8.6. Принципиальная схема полярографической установки:

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  $25^\circ\text{C}$ , когда  $\rho = 13,534 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ , выражение для тока, текущего на ртутный капельный электрод, принимает вид

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

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.

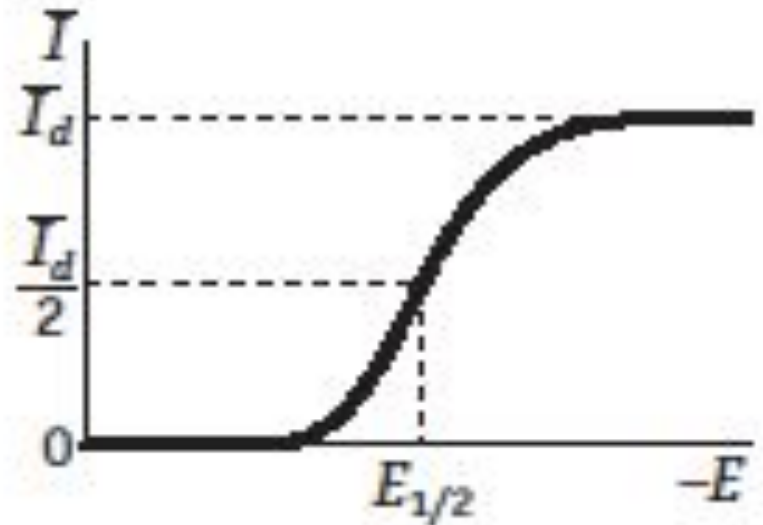


Рис. 8.8. Идеальная форма полярограммы:

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