

电解质特性吸附与双电层的性质, 电解质界面过剩活度系数的研究

柳 正 辉

(中国科学院感光化学研究所)

摘 要

本文对稀溶液界面强电解质特性吸附,按热力学及双电层模型的理论处理,提出了界面过剩活度系数与吸附量间的关系式。因与 Gibbs 界面过剩浓度相适应,所以避免了界面层厚度问题的影响。文中论述了其非理想性主要归因于界面有序化分布时,同层同种离子间的静电排斥,从而显示用界面活度代替界面浓度的重要性。从上述关系式可导出 Темкин 型吸附等温线等。以液汞-KI 溶液为例验证了理论结果,并论述从经验界面过剩活度系数估算一些双电层参量的可能性。

一、引 言

特性吸附电解质在界面上形成双电层。在本世纪经历过扩散层、紧密吸附层、内和外 Helmholtz 层等概念的几度发展,但新的修正仍然层出不穷^[1]。特性吸附电解质双电层模型的这种复杂情况,是本来就有一定争论的吸附层热力学处理^[2]比较不易充分利用的原因之一。就电解质活度系数来说,在溶液体相中已广为研究和运用,但在界面上,除了一般按交换反应处理的离子交换剂过渡层活度系数,以及一些表面膜上的活度系数早有研究之外,对于特性吸附电解质活度系数只有很少量的研究^[3],然而,这些界面层活度系数同双电层的性质并没有适当的联系。

对于强电解质特性吸附,曾经有过“分子吸附”界面活度系数的若干细致的研究^[4-9],在这些研究中,界面层厚度问题得到重视,也取得若干定性规律,并能运用于吸附分离等。困难在于:除非能够设计适当的物理模型并做出理论估算,否则就难于取得令人满意的成果。

水溶液分子吸附的研究表示:与溶液体相中溶质活度系数随浓度增高而下降的情况不同。水中逐步加入优先吸附的组分时,吸附量的增加往往伴随着界面活度系数的增大^[10]。对于界面活度系数的这种变化缺乏理论阐释。

就电解质的特性吸附来说,即使当吸附离子的浓度很低时,紧密吸附的离子仍集中靠近界面,而有着颇高的界面电势。无论如何,双电层界面并不服从理想定律^[11]。这就同体相溶液有着质的差别。不但如此,其活度系数也是随吸附量的增加而增大¹⁾,这种变化有待于做出适当

本文 1978 年 7 月 21 日收到,1978 年 12 月 24 日收到修改稿。

1) 在离子交换剂中也有离子的活度系数随离子与聚电解质键合的克分子分数而增加的结果,例如 Измечлов, Н. А. И. Т. Д., Ж. Ф. Х., 36 (1962), 1210.

的解释。

电解质吸附层活度系数的这种特殊变化,表现为某些体系吸附等温线的特定形式。在极稀溶液中,吸附量也不会同体相浓度成正比,而对一些体系可以用 Freundlich 吸附等温线来表示^[12]。至于在中等浓度的情况下,甚至得到,作为决定电势离子浓度对数的函数的吸附量与此种对数呈直线关系,可以称之为 Темкин 型吸附等温线。这种结果并不局限于许多金属电极界面的情况,而在其他吸附剂上也是可以遇到的^[13, 14]。对于无机离子在液汞上特性吸附的 Темкин 型吸附等温线, Grahame 在设定正负离子具有同等活度的情况下,导得这种型式的近似结果^[15]。

特性吸附电解质形成的双电层中,紧密吸附层的电势是一个重要参量,而这个电势是不能由实验直接测定的。如果说,在电极界面的情况下,我们还可以推求它^[16],那么,在更广阔的范围里,如何推求这个重要参量,就更是研究工作者所关注的了。对于电解质特性吸附的种种特殊现象,我们认为主要应探讨电解质吸附层的非理想性。我们运用界面层过剩活度系数的概念,引用双电层模型,试从电解质自溶液本体向界面作特性吸附时所完成的静电功,推求它同吸附层活度系数的关系,从而表达了它对吸附层非理想性的贡献。我们选用文献[16]中测定结果,作为典型数据来验证理论结果。

二、强电解质溶液特性吸附的热力学

考虑强电解质溶液与另一液相(或固相)相接触并与之不相混溶,在此界面上发生强电解质离子的特性吸附,并设不溶性液体(或固体)一侧是热力学惰性的,即吸附过程中两相间没有质和能的交换。这就使得不溶性液(或固)相及其组分不必以显式出现于我们的热力学方程式中。

为简便计,我们讨论二组分溶液(以角注 1 表示溶剂,2 表示溶质)。于是,在可逆过程中恒温恒容下界面自由能过剩和恒温恒压下界面自由焐过剩一般可以分别写为:

$$\begin{aligned} dF^s &= dF - dF^l = \gamma dA + \mu_1 dn_1^s + \mu_2 dn_2^s, \\ dG^s &= dG - dG^l = \gamma dA + \mu_1 dn_1^s + \mu_2 dn_2^s. \end{aligned} \quad (1)$$

式中 s 表示界面, l 为溶液体相, A 是上述液/液(或液/固)界面面积, γ 是体系过剩的总界面自由能, n_1^s 、 n_2^s 、 μ_1 和 μ_2 分别为溶剂和溶质在界面的过剩克分子数及其化学势。 n_1^s 和 n_2^s 定义如下:

$$n_1^s = n_1 - nx_1 \quad \text{和} \quad n_2^s = n_2 - nx_2. \quad (2)$$

其中 n , n_1 和 n_2 分别为此溶液、溶剂和溶质的总克分子数, x_1 和 x_2 分别为溶液体相中溶剂和溶质的克分子分数。

如用 Gibbs 分界面表示法,则与(1)式对应有

$$dG^{(1)} = dF^{(1)} = \gamma dA + \mu_2 dn_2^{(1)}. \quad (3)$$

由于界面定义不同,界面改用 $s(1)$, 表示组分 1 界面过剩规定为零,因此 $dn_1^{(1)} = dn_1^s = 0$, 或

$$n_1^{(1)} = n_1 - c_1 V = 0, \quad \text{而} \quad n_2^{(1)} = n_2 - c_2 V = \Gamma_2^{(1)} A. \quad (4)$$

式中 V 为自体相内部直到 Gibbs 分界面的体积, c 是体积克分子浓度, $\Gamma_2^{(1)}$ 是组分 2 的界面过剩浓度。与前一规定法的关系是

$$n_2^{(1)} = n_2^s - n_1^s \frac{c_2}{c_1} \quad (5)$$

(1) 和 (3) 式的上述讨论隐含, μ_2 化学势之值与溶液体相一样。我们可以定义一个界面相化学势, μ_2^s 可以简称为界面势, 引用 (3) 式得

$$\mu_2^s = \frac{\partial G^{(1)}}{\partial n_2^{(1)}} = \gamma \frac{\partial A}{\partial n_2^{(1)}} = \gamma A_2 + \mu_2, \quad (6)$$

式中 $A_2 \equiv \frac{\partial A}{\partial n_2^{(1)}}$ 是组分 2 的界面偏克分子面积。界面的特性带来了 (6) 式显示的化学势和界面势间的特定关系。

应该指出, 引用这种界面过剩浓度 $\Gamma_2^{(1)}$, 就不为富于争论的界面层厚度问题所影响。在界面相活度系数的研究中, 常采用普通相的概念而不用界面过剩。这样做的困难是必须确定界面层的厚度。即使假设是单分子层, 从理论上也只能认为是近似的情况, 而且还要假设两组分的偏克分子面积等于可以确定其值的各自的界面克分子面积。这就隐含, 在界面层中分子取向不因浓度而变或者偏克分子面积不依存于分子取向。此外, 在这种方法中, 确定界面层厚度还是建立适当模型进行界面活度系数理论处理的先决条件。

对于强电解质特性吸附, 电解质离子在界面上形成双电层, 由于扩散层的存在, 吸附层将没有明确的厚度。人为地加以规定, 结果不一定适宜。例如可以设想, 自平界面到溶液中某一“相当距离”处立一假想平面, 这时扩散层离子与界面电荷间的作用, 相当于这些离子集中到此假想平面时的作用。根据 Gouy-Chapman 理论^[17, 18], 可以把这个相当距离表达为溶液离子浓度、价数、温度和水的介电常数的函数。但是, 采取这个厚度并照普通的相去计算界面浓度, 结果这个界面浓度就将依存于离子相互作用。这就难于撇开浓度而只以活度系数来量度由离子相互作用导致的非理想性, 因此这种做法在活度系数的研究中就不那么可取了。此外, 我们熟知离子具有水合等复杂作用, 这都将给各种规定吸附层厚度的办法带来困难。

因此, 为了较好地使用活度系数来表达特性吸附强电解质在溶液界面上的非理想性, 界面浓度最好是一个不受规定界面厚度所影响的“不变量”。Gibbs 的界面过剩浓度就刚好是这种不变量。但是为此至少应排除负吸附的情况。这是可能的, 因为我们讨论的是离子的特性吸附¹⁾, 从而与强电解质在水溶液自由表面上的负吸附不同, 并且正如特性吸附电解质各种吸附等温线所示^[20], 只要溶液不过浓, 就不必考虑负的吸附。因此我们可以把这个条件列为假设, 即设定讨论将限于不过浓的溶液, 而把 (3), (6) 等式做为我们讨论的基础。

(3) 式隐含, 组分 1 总是没有界面过剩, 因此无需考虑它的界面活度系数。

对于非理想强电解质吸附层的界面势, 使用 Lewis 介绍的活度系数法^[21], 可以定义为:

$$\mu_2^s = \mu_2^{s,0} + \nu RT \ln a_{\pm}^s = \mu_2^{s,0} + \nu RT \ln (f_{\pm}^s \Gamma_{\pm}^{(1)}). \quad (7)$$

其中 $a_{\pm}^s$ 是强电解质界面过剩平均活度, $\Gamma_{\pm}^{(1)}$ 是其界面过剩平均浓度, ν 是其化学式中离子数之和, $f_{\pm}^s$ 是其界面过剩平均活度系数, 以下均略去平均二字。 $\mu_2^{s,0}$ 是标准界面势。我们不规定何时 $f_{\pm}^s = 1$, 因为如引言所述, 即使电解质溶液极稀时, 界面也不是理想的。我们只需规定某一浓度为参比状态, 其界面过剩活度系数写为 $f_{\pm}^r$, 以下概用 r 来代表参比状态, 其他浓度的界面过剩活度系数则用同 $f_{\pm}^r$ 对比的比值, 这在运用上并没有困难。

1) 早期 Stem 曾做定量处理^[19], 今泛指在界面上除离子净电荷的简单静电引力外的其他相互作用导致的离子的吸附。

对于溶液体相的化学势,仍用惯用形式,

$$\mu_2 = \mu_2^0 + \nu RT \ln a_{\pm}. \quad (8)$$

与(7)式一同代入(6)式,再引用 Gibbs 吸附方程式得:

$$\Gamma_{\pm}^{(1)} \nu RT d \ln f_{\pm} + \Gamma_{\pm}^{(1)} \nu RT d \ln \Gamma_{\pm}^{(1)} = (1 - A_2 \Gamma_{\pm}^{(1)}) d\phi. \quad (9)$$

式中 ϕ 是界面压, $d\phi = -d\gamma$. 此式表示, 界面压的变化由左侧所示的两部分所组成, 而都经过包括偏克分子面积 A_2 的 $(1 - A_2 \Gamma_{\pm}^{(1)})$ 修正, A_2 显然为特性吸附离子所特征. (9) 式左侧第二项是类如理想状态的粒子对界面压的贡献, 则应指不带电的粒子, 其运动单位是分子, 因此若要计算这一部分时, 应恢复 $\Gamma_{\pm}^{(1)}$ 而系数 ν 以 1 代之. (9) 式的第一项是电解质界面非理想性对 ϕ 的贡献. 对此, 试简略地比较一下各种相互作用能. 我们熟知两个离子净电荷相互作用能是

$$U_E = - \frac{z_1 z_2 e^2}{Dd}, \quad (10)$$

式中 e 是电子电荷, z_1 和 z_2 分别是两个离子的价数, D 是介电常数, d 是粒子的间距. 而对于特定化学品类两粒子间的推斥能、范德华相互作用能和四极-诱导偶极相互作用能, 在定温下可以近似地写成:

$$U = Bde^{-d/\rho_0} - \frac{C}{d^6} - \frac{C'}{d^3}, \quad (11)$$

式中 B , ρ_0 , C 和 C' 都是常数. 式中右侧表示粒子间推斥能的第一项和表示四极-诱导偶极相互作用的第三项, 只在极近距离才是重要的. 对于强电解质稀溶液, 如果 $\Gamma_{\pm}^{(1)}$ 高达 2×10^{-10} 克分子/厘米², 则 d 约为 $9 \text{ \AA}$. 因此, 至少对于单原子离子来说, 此时的 $U_E \gg U$. 由此可见, 只要离子间距不是很小, 如稀溶液, 那么撇开电性的粒子间相互作用相对地就可以忽略不计, 而可以把(9)式中包括 $f_{\pm}$ 的这一项归因于离子净电荷的静电作用.

以 ϕ_E 表示离子净电荷电性作用对 ϕ 的贡献, 而以 ϕ_I 表示理想状态分子对 ϕ 的贡献, 我们可以近似地写成:

$$d\phi = d\phi_E + d\phi_I. \quad (12)$$

因此从(9)式得:

$$d \ln f_{\pm} = \frac{1 - A_2 \Gamma_{\pm}^{(1)}}{\nu RT \Gamma_{\pm}^{(1)}} d\phi_E. \quad (13)$$

只要我们能够从理论上估算 ϕ_E (参见后文), 我们就可以引用上式考察 $f_{\pm}$ 的变化.

在另一方面, (9) 式还可以写成:

$$d \ln f_{\pm} = \frac{A_2}{\nu RT} d\gamma + d \ln a_{\pm} - d \ln \Gamma_{\pm}^{(1)}. \quad (14)$$

积分, 注意到 r 代表选定的参比状态, 得

$$\ln(f_{\pm}/f_{\pm}^r) = \frac{A_2(\gamma - \gamma_r)}{\nu RT} + \ln(a_{\pm}/a_{\pm,r}) - \ln(\Gamma_{\pm}^{(1)}/\Gamma_{\pm,r}^{(1)}). \quad (15)$$

对于固体界面上的吸附, 可以从吸附量 $n\Delta x_2/mS$ 用 Gibbs 吸附方程式图解积分求得 $(\gamma - \gamma_r)$ 之值, 即

$$\gamma - \gamma_r = - \frac{\nu RT}{mS} \int_{a_{\pm,r}}^{a_{\pm}} \frac{n\Delta x_2}{x_1 a_{\pm}} da_{\pm}, \quad (16)$$

其中 m 和 S 分别是吸附剂的克数和比表面。于是, 引用 (14) — (16) 式, 我们可以从吸附量经验地估算 $f_{\pm}$ 的变化, 并可以用此结果来验证通过 (13) 式所做的理论估算。

在因数 $(1 - A_2 \Gamma_{\pm}^{(D)})$ 中, 我们需要估计 A_2 之值, 当 $A_2 \Gamma_{\pm}^{(D)}$ 相当小时, 由估计 A_2 之值带来的误差, 对 $\ln f_{\pm}$ 的影响不大。

对于强电解质稀溶液的特性吸附, $f_{\pm}$ 的理论估算必须依赖于设定的物理模型, 即双电层的电荷和电势的分布。

三、特性吸附电解质的双电层结构与界面过剩活度系数

设若强电解质只有一种离子作特性吸附, 那么这种离子就可以称为初级吸附离子, 如液汞界面上 KX 中的 Cl^- , Br^- , I^- 等。这种初级吸附离子可以更靠近惰性物相的表面; 而与它符号相反的离子, 由于电中性的要求, 必然也被带入吸附层中。按照 Эршлер^[22] 的提法, 在假设界面是平面之下, 初级吸附离子的中心形成一个等势的平面, 称为内 Helmholtz 面, 在此种初级吸附离子的附近形成反离子氛, 这种反离子能以靠近表面的极限距离处, 也能由该处反离子的中心组成另一等势平面, 称为外 Helmholtz 面, 后者即为扩散层的界限。这种简化图景称为 Grahame 图景, 是 Stern 概念^[129] 的发展, 也就与他有别。此图景为无机阴离子在液汞界面上特性吸附的特征, 本文将限于引用这种模型。

对于强电解质水溶液的特性吸附, 为了简便阐明界面过剩活度系数理论, 我们就采用了这种图景, 而不援用 Mott 等修正的概念^[23]。此外还应指出, 两种离子有时都作特性吸附, 例如 Фрумкин^[24], 我们也暂不讨论这些复杂体系。

早期经验表明, 惰性物相界面与外 Helmholtz 面间的电容, 近似一常数, 其值为电解质所特定 Grahame 引用等势面间多次反射的方法, 曾就内外 Helmholtz 面间恒定电容的近似性给予论证^[15]。于是, 界面电荷密度 σ 与内外两等势面电势 (分别以 ϕ^i 和 ϕ^0 表示) 间的关系可以写为:

$$\phi^i - \phi^0 = 4\pi \frac{\alpha'}{D} \sigma = 4\pi \alpha \sigma. \quad (17)$$

依惯例以溶液体相的电势为零, D' 代表这两个等势面间水的介电常数, 其值每因在离子强大势场内水分子的定向作用而颇小于纯水介电常数 D , α' 则是各面间距离的函数, 故 D' 和 α' 都是与吸附力有关的参量。由于目前对有关的精确结构的知识往往是不充分的, 因此在 (17) 式中我们把这些参量合而为 α , 它代表这种吸附电解质双电层的结构特性, 可称为特性吸附因子。顺便指出, 即使在均匀界面的情况下, 其值仍随吸附量而有某种程度的变化, 这将不在本文中讨论。

为了简便, 设溶质是 1-1 价强电解质。于是, 对于扩散层, σ_D 与 ϕ^0 的熟知关系是

$$\sigma_D = \sqrt{\frac{2DkTn_c}{\pi}} \operatorname{sh} \frac{F\phi^0}{2RT}, \quad (18)$$

式中 n_c 是以分子数/厘米³表示的反离子体相浓度, F 是法拉第常数, k 是 Boltzmann 常数。此式推导用了三个假设: 离子体积为零, 在扩散层中介电常数与离子强度和场强都无关, 在 Boltzmann 方程式和 Poisson 方程式中出现的电势相等。

于是, 就可以计算 (13) 式中的 ϕ_E , 即离子从溶液体相吸附到界面形成双电层时的静电

功.

$$\phi_E = \int_0^{\psi'} \sigma d\psi = \int_0^{\psi'} \sigma d\psi + \int_0^{\psi} \sigma d\psi. \quad (19)$$

右侧第一项对应于紧密吸附层的形成,末一项对应于扩散层. 后一积分今已习见,它最早由 Verwey 和 Overbeek 用充电方法导出^[25].

借助于(17)和(18)式,由上式得

$$\phi_E = 2\pi\alpha\sigma^2 + \frac{2RT}{F} \sigma_D \operatorname{th} \frac{F\phi^0}{4RT}. \quad (20)$$

代入(13)式,得

$$d \ln f_{\pm} = \frac{1 - A_2 \Gamma_{\pm}^{(1)}}{RT \Gamma_{\pm}^{(1)}} d \left[\pi\alpha\sigma^2 + \frac{\sigma_D RT}{F} \operatorname{th} \frac{F\phi^0}{4RT} \right], \quad (21)$$

或

$$d \ln f_{\pm} / d \Gamma_{\pm}^{(1)} = \frac{1 - A_2 \Gamma_{\pm}^{(1)}}{RT \Gamma_{\pm}^{(1)}} \frac{d}{d \Gamma_{\pm}^{(1)}} \left[\pi\alpha\sigma^2 + \frac{\sigma_D RT}{F} \operatorname{th} \frac{F\phi^0}{4RT} \right]. \quad (22)$$

这就是 1-1 价电解质特性吸附的界面过剩活度系数与吸附量间的关系式. 这种结果容易推广到多价离子的体系.

如上所述, ϕ_E 又由两部分组成,今写为:

$$\phi_E = \phi_{E,A} + \phi_{E,D}. \quad (23)$$

此处

$$\phi_{E,A} = 2\pi\alpha\sigma^2 \quad \text{和} \quad \phi_{E,D} = \frac{2RT}{F} \sigma_D \operatorname{th} \frac{F\phi^0}{4RT}. \quad (24)$$

首先,无论 σ 是正值或是负值,(24)式表示, $\phi_{E,A}$ 和 $\phi_{E,D}$ 都是正值. 由 ϕ 的定义知,离子的这种分布导致界面自由能的降低,即双电层自发形成.

其次,与体相对比,界面双电层的形成意味着离子分布比较有序化了. 带同种电荷的特性吸附离子在内 Helmholtz 面上互相排斥,且作用很强,(24)式中 $\phi_{E,A}$ 值与电荷密度的平方成正比,就反映了排斥作用的强烈因变关系. 这种作用通过(22)式反映到 $d \ln f_{\pm} / d \Gamma_{\pm}^{(1)}$ 中来. 设若 $\phi_{E,A}$ 随 $\Gamma_{\pm}^{(1)}$ 的变化是主要的, σ 也因 $\Gamma_{\pm}^{(1)}$ 的增加而增加,那么 $d \ln f_{\pm} / d \Gamma_{\pm}^{(1)}$ 将是正值,故知 $f_{\pm}$ 将随 $\Gamma_{\pm}^{(1)}$ 的增加而迅速增大. 在扩散层方面, $\phi_{E,D}$ 的表达式(24)虽不简单地反映浓度变化的效应,一般并不改变上述推论. 此点我们以后将从实例看到. 对比于体相电解质溶液,从 Debye-Hückel 极限律来看,情况与上述界面层相反,起主导作用的是离子互相吸引,结果 $\ln f_{\pm}$ 是负值,其绝对值随离子强度的平方根而变,故 $f_{\pm}$ 随浓度增加而缓慢减小.

总之,上述理论表示,特性吸附强电解质稀溶液的界面过剩活度系数,将随界面过剩浓度的增长而迅速增大,反映了内区特性吸附离子净电荷间和扩散层反离子净电荷间的排斥作用是界面层非理想性的主要因素. 因此,在电解质特性吸附时,我们对待以界面浓度代替界面活度的做法,就必须十分小心谨慎.

应该指出,(22)式的界面过剩活度系数,导自界面过剩离子形成双电层所做的静电功,它不是由界面作为普通的相而用三维界面浓度进行估算. 这种界面过剩活度系数故应与界面过剩浓度相匹配,从而表明了概念上的一致性.

对于理论处理的其他结果,我们将结合下面的实例作进一步的分析.

四、理论的实验验证

我们选用一种典型数据来检验上述理论, 并就这种数据的处理显示理论的一些预期结果, 对各类数据的系列研究将另文发表。

这种典型数据是 Grahame 对液汞上碘化钾水溶液特性吸附所形成的双电层做出的电容测定结果^[16]。所以这样选择, 因为: 1) 液汞构成我们所需的惰性物相, 2) 易得纯净表面而且没有固体表面的许多复杂性, 3) 较易得到精确数据, 4) 碘化钾特性吸附给出较好地近似的 Гельмгольц 型吸附等温线, 5) 此外, Grahame 的数据已被广泛接受^[1, 20]。

如所熟知, 液汞上碘化钾的吸附, I^- 是特性吸附离子。Grahame 在 KI 水溶液活度为 0.025—1N 的区间做出电容测定, 算出在各外加电势下界面电荷密度、吸附量、内外 Helmholtz 面的电势等等数值^[16]。本文选用没有外加电荷的情况, 其结果如表 1 所示。

表 1 (25°C)

$a_{\pm}$ N	σ 微库仑/厘米 ²	$\Gamma_{\pm}^{(1)} \times 10^{11}$ 克分子/厘米 ²	$-\phi^i$ 毫伏	$-\phi^o$ 毫伏	a^{**} 10 ⁻¹⁰
1	20.13	16.42	205	67.2	6.06
0.5*	16.93	14.26	190	74.8	6.02
0.25*	14.23	12.32	179	83.1	5.98
0.1	11.14	9.74	168	93.6	5.93
0.05*	8.89	8.09	158	99.0	5.88
0.025	6.90	6.31	149	104.0	5.83

* 有关数据取自文献 [16] 图象。

** 按文献 [16] (11b) 式计算, ϕ^i 值计算时用此 a 值。

图 1 显示以 $\log a_{\pm}$ 对 $\Gamma_{\pm}^{(1)}$ 画出的吸附等温线, 表明其间近似地存在着直线关系。

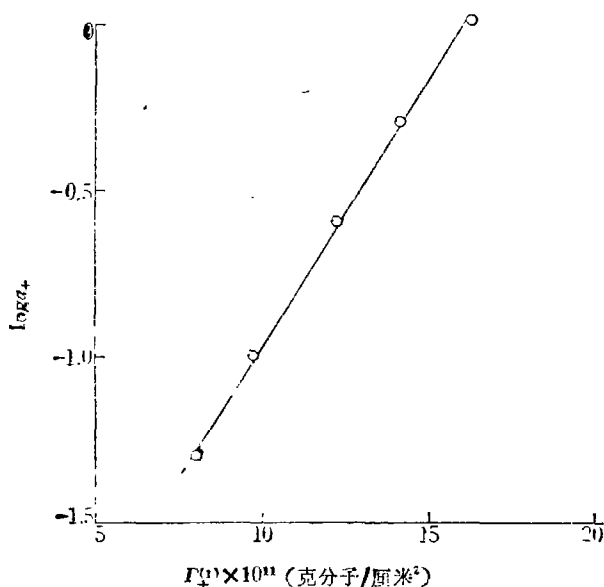


图 1 液汞上碘化钾的吸附等温线

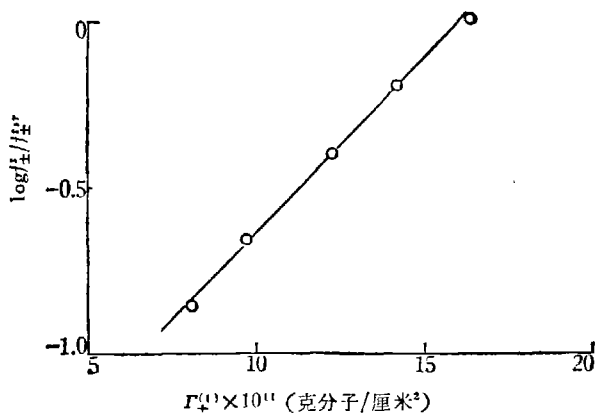
1. 吸附电解质的界面过剩活度系数

按热力学关系式(15)和(16)算出吸附层碘化钾的 $\ln f_{\pm}/f_{\pm}^*$ 值, 如表 2 所示。计算时选用 $a_{\pm} = 1$ 为参比状态。以 $\log f_{\pm}/f_{\pm}^*$ 与 $\Gamma_{\pm}^{(1)}$ 画得图 2, 可以看出, 在此浓度范围中, 界面过剩活度系数的对数与界面过剩浓度间也近似地存在着直线关系。这种经验关系的直线斜率是: $(d \ln f_{\pm}/d \Gamma_{\pm}^{(1)})_{\text{实验}} = 2.35 \times 10^0$ 。我们也可以用所设定双电层模型各参量代入(22)式求 $d \ln f_{\pm}/d \Gamma_{\pm}^{(1)}$ 的值, 得: $(d \ln f_{\pm}/d \Gamma_{\pm}^{(1)})_{\text{计算}} = 2.44 \times 10^0$ 。两值约差 4%, 这在计算容许的误差之内。可以认为, 经验与计算值有着良好的一致, 从而为理论提供经验验证。

表 2

$a_{\pm}$ N	$\Gamma_{\pm}^{(1)} \times 10^{11}$ 克分子/厘米 ²	$\phi_{E,A}/\phi_{E,D}$	$\phi_E \times 10^{-10}$	$1 - A_2 \Gamma_{\pm}^{(1)}$	$f_{\pm}/f_{\pm}^*$
1	16.42	2.37	4.04	0.854	1
0.5	14.26	1.83	3.10	0.873	0.633
0.25	12.32	1.42	2.49	0.890	0.398
0.1	9.74	0.978	1.66	0.913	0.220
0.05	8.09	0.781	1.23	0.928	0.143
0.025*	6.31	0.599	0.90	0.944	0.094

* 此行数据对 $d \ln f_{\pm}/d \Gamma_{\pm}^{(1)}$ 直线偏离稍大, 计算直线斜率做出对比时未列入。

图 2 液汞上碘化钾吸附 $\log f_{\pm}/f_{\pm}^*$ vs $\Gamma_{\pm}^{(1)}$ 图

现在试把此体系 KI 的 $f_{\pm}$ 和 $f_{\pm}^*$ 的变化加以比较。对于 KI 溶液体相, 当重量克分子浓度 $m_{\pm} = 0$, $f_{\pm}^*$ 可以规定为 1, 如是当 $m_{\pm} = 1$, $f_{\pm}^* = 0.646$ (25°C)^[26], 即当浓度增到 1 重量克分子, 体相活度系数只降低约 1/3。对于 KI 吸附层, 由表 2 可见, 当体相活度从 0.025 增到 1, 吸附量增到 2.5 倍, 而界面过剩活度系数并不下降, 却增到 10 倍以上。这种对比, 为上节末尾的论述提供了例证。

对于 $d \ln f_{\pm}/d \Gamma_{\pm}^{(1)}$ 的计算, 都已考虑(14)式中 $-A_2 d\gamma$ 这一个关系到界面偏克分子面积的影响。从表 2 中 $(1 - A_2 \Gamma_{\pm}^{(1)})$ 一栏的数值可见, 此修正因子为值不大, 并且因为 Γ^- 离子平行于界面的断面又总是圆形而不必考虑取向有无变化等原因, 因此可以用碘离子的横断面积算出“克分子面积”, 用以代替(6)式中所定义的 A_2 。设如此做时引入了 10% 的误差, 则对 $\ln f_{\pm}$ 的影响不过 1% 上下。

应该进一步考察 $\ln f_{\pm}$ 与 $\Gamma_{\pm}^{(1)}$ 间的直线关系。由 (22) 式看来, 这种直线关系最多也只是近似的, 没有直接的理论必然性。但是我们可以就表 2 数据略加考察。按 (24) 式算出的 $\phi_{E,A}/\phi_{E,D}$ 列于第三栏, 浓度越高, $\phi_{E,A}$ 渐趋主导地位。故以 $(\Gamma_{\pm}^{(1)})^2$ 除 ϕ_E , 则除低浓度外, 所得的 $\phi_E/(\Gamma_{\pm}^{(1)})^2$ 之值近于恒定。现在考虑如果真是

$$\phi_E/(\Gamma_{\pm}^{(1)})^2 = \text{常数}. \quad (25)$$

则

$$d \ln f_{\pm} = \frac{1 - A_2 \Gamma_{\pm}^{(1)}}{2RT} \cdot \frac{d\phi_E}{\Gamma_{\pm}^{(1)}} = \frac{1 - A_2 \Gamma_{\pm}^{(1)}}{RT} \cdot \frac{\phi_E}{(\Gamma_{\pm}^{(1)})^2} d\Gamma_{\pm}^{(1)}. \quad (26)$$

于是, 若 $A_2 \Gamma_{\pm}^{(1)}$ 较 1 为颇小, 则以 $\ln f_{\pm}$ 对 $\Gamma_{\pm}^{(1)}$ 作图可以粗略地得一直线。

2. 吸附等温线方程式的一些形式

在特性吸附电解质吸附等温线的推导中, 可以用 $\Gamma_{\pm}^{(1)}$ 或 σ 作为变数, 我们将仍用前者。从 (13) 和 (14) 式得吸附等温线的一般形式:

$$\frac{d \ln a_{\pm}}{d\Gamma_{\pm}^{(1)}} = \frac{1}{1 - A_2 \Gamma_{\pm}^{(1)}} \cdot \frac{1}{\Gamma_{\pm}^{(1)}} + \frac{1}{2RT\Gamma_{\pm}^{(1)}} \cdot \frac{d\phi_F}{d\Gamma_{\pm}^{(1)}}. \quad (27)$$

简化此式的一种情况是引用条件式 (25), 得

$$\frac{d \ln a_{\pm}}{d\Gamma_{\pm}^{(1)}} = \frac{1}{1 - A_2 \Gamma_{\pm}^{(1)}} \cdot \frac{1}{\Gamma_{\pm}^{(1)}} + \frac{\phi_F}{RT(\Gamma_{\pm}^{(1)})^2}. \quad (28)$$

假设当 $\Gamma_{\pm}^{(1)}$ 足够大, $\frac{1}{(1 - A_2 \Gamma_{\pm}^{(1)})\Gamma_{\pm}^{(1)}}$ 比之于作为恒定值的 $\frac{\phi_F}{RT(\Gamma_{\pm}^{(1)})^2}$ 为甚小, 则以 $\ln a_{\pm}$ 与 $\Gamma_{\pm}^{(1)}$ 对画时可近似地得一直线, 即熟知的 Темкин 型吸附等温线。实际上如图 1 所示, 在比我们所假设的低得多的浓度范围, 已可近似地呈现直线形式, 因为 $\frac{1}{(1 - A_2 \Gamma_{\pm}^{(1)})\Gamma_{\pm}^{(1)}}$ 与 $\phi_{E,D}$ 随 $\Gamma_{\pm}^{(1)}$ 的变化结合起来, 在较低的浓度下就能对 $\phi_{E,A}$ 随 $\Gamma_{\pm}^{(1)}$ 的变化给以补偿, 使 (27) 式右侧接近恒定。

当电解质水溶液接近无限稀释时, ϕ_E 将远远背离 (25) 式。从 (20) 式可见, 将有 $\phi_{E,A} \ll \phi_{E,D}$, 在极限情况下, 若 ϕ^0 足够大, $\phi_{E,D} \rightarrow 2\Gamma_{\pm}^{(1)}RT$, 此时 $\phi \approx \phi_I + \phi_{E,D}$, 而得 $\phi = 3\Gamma_{\pm}^{(1)}RT$ 的强电解质界面二维状态方程式的一种极限形式^[4]。对应于此极限式的吸附等温线为 $\Gamma_{\pm}^{(1)} = K(a_{\pm})^{\frac{1}{3}}$, 即 Freundlich 型吸附等温线方程式, 其中 K 是一常数。

3. 关于特性吸附因子和内 Helmholtz 面电势

由 (21) 等式可见特性吸附因子密切关系到强电解质界面过剩活度系数及其变化, 因而左右着吸附层的非理想性。若经验地已知 $d \ln f_{\pm}/d\Gamma_{\pm}^{(1)}$, 可借助于比较繁复的方法, 或者当存在着符合 (25) 式的浓度区间, 可引用 (22) 式来求出 α 值。得到 α 值后, 可以引用 (17) 式计算内 Helmholtz 面电势 ϕ' 。 ϕ' 显然是一个重要参量。

我们可以从表 1 作一粗略估算。在 KI 水溶液的 0.25/1N 间, $\phi_E/(\Gamma_{\pm}^{(1)})^2$ 有较为接近的数值, 浓度越高, 其值可能更趋恒定。今按 $a_{\pm} = 1N$ 估算, 从上述方法得 $\alpha \approx 5.8 \times 10^{-10}$ 厘米, 同表 1 的 6.06×10^{-10} 厘米颇为接近。更用 (17) 式求得 $\phi' \approx 200$ 毫伏, 基本上也与表 1 的 205 毫伏符合。这里因而显示着一种新的测定 α 和 ϕ' 方法的可能性。

致谢: 本研究承傅鹰教授热情鼓励谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Sparnaay, M. J., *The electrical double layer*, 1972.
- [2] Everett, D. H., in *Colloid science*, 1(1973), 49—102; 2(1975), 52—100.
- [3] Imre, L., et al., *Acta. Phys. Chim. Debrecina*, 10(1964), 5; 17(1971), 119; 19(1974), 151.
- [4] Fu, Y., Hansen, R. S. & Bartell, F. E., *J. Phys. Chem.*, 52(1948), 374.
- [5] Elton, G. A. H., *J. Chem. Soc.*, 1952, 1955; 1954, 3813.
- [6] Blackburn, A., Kipling, J. J. & Tester, D. A., *J. Chem. Soc.*, 1957, 2373.
- [7] Kipling, J. J., *Adsorption from solutions of nonelectrolytes*, 1965, 255.
- [8] Everett, D. H., *Trans Faraday Soc.*, 60(1964), 1803; 61(1965), 2478; also ref. 2.
- [9] Schay, G., in *Colloid and surface science*, 2(1969), 155.
- [10] Fu, Y. & Bartell, F. E., *J. Phys. and Colloid Chem.*, 54(1950), 537.
- [11] Davies, J. T., *Proc. Roy. Soc.*, A208 1951, 224.
- [12] ref. 1, p. 69.
- [13] Lange, E. & Berger, R., *Z. Elektrochem.*, 36(1930), 171.
- [14] Farry, J. M. & Parsons, R., *Trans. Faraday Soc.*, 59(1963), 241.
- [15] Grahame, D. C., *Z. Elektrochem.*, 62(1958), 264.
- [16] Grahame, D. C., *J. Amer. Chem. Soc.*, 80(1958), 4201.
- [17] Gouy, G., *J. Phys.*, 9(1910), 457; *Ann. Phys.*, 7(1917), 129.
- [18] Chapman, D. L., *Phil. Mag.*, 25(1913), 475.
- [19] Stern, O., *Z. Elektrochem.*, 30(1924), 508.
- [20] Delahay, P., *Double layer and electrode kinetics* 1965, chap. 5.
- [21] Ltwis, G. N. & Randall, M., *Thermodynamics and the free energy of chemical substances*, 1923.
- [22] Эрунлер, Б. В., *Жур. Физ. Хим.*, 20 (1946), 679.
- [23] Mott, N. F., Parsons, R. & Watts-Tobin, R. J., *Phil. Mag.*, 7(1962), 483.
- [24] Фрумкин, А. Н., и т.д., *Жур. Физ. Хим.*, 31 (1957), 485.
- [25] Verwey, E. J. W. & Overbeek, J. Th. G., *Theory of the stability of lyophobic colloids*, 1948, 56.
- [26] Robinson, R. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, 57(1935), 1161.