

КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И МЕТОД АПН

В. Е. ГОРДОВЫХ, Ю. Н. ОБЛИВАНЦЕВ

(Представлена научным семинаром кафедры ПНВ и ЭХП)

При экспериментальном изучении электрохимических реакций в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) необходимо учитывать кинетику установления адсорбционного равновесия. Это обстоятельство не всегда принимается во внимание и приводит либо к получению невоспроизводимых результатов, либо к недостоверным данным, поскольку они получены в неравновесных условиях. Насколько важно учитывать кинетику процесса адсорбции следует хотя бы из того, что по оценкам ряда авторов время достижения равновесной степени заполнения, особенно при малых концентрациях ПАВ в растворе, может составлять десятки минут [1—3].

Влияние адсорбции ПАВ на анодные пики с учетом кинетики установления адсорбционного равновесия ранее в литературе не рассматривалось.

В первом приближении эта задача может быть решена на основании следующей модели: 1) адсорбированные на электроде молекулы ПАВ тормозят катодный процесс по механизму чистой блокировки и не влияют на стадию электрорастворения амальгамы; 2) концентрация ПАВ в растворе велика, так что в определенный момент времени электрод полностью покрыт слоем ПАВ; 3) процесс диффузии ПАВ к электроду описывается уравнением линейной полубесконечной диффузии.

Легко показать, что в этом случае степень заполнения связана со временем соотношением

$$\theta(t) = \left(\frac{t}{\tau} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где $\theta(t)$ — степень заполнения в момент времени;

τ — время достижения равновесной степени заполнения $\theta = 1$.

С учетом (1) выражение для концентрации ионов металла в растворе будет иметь следующий вид:

$$C_0(t) = C_0^0 e^{-bt} e^{2/3bt^{3/2}/\tau^{1/2}} \quad (2)$$

где C — начальная концентрация ионов металла;

$$b = \frac{\kappa_1 S}{zFv_p}.$$

Соотношение (2) отличается от известных формул параметрической теории АПН А. Г. Стромберга на множитель $\exp [2/3bt^{3/2}/\tau^{1/2}]$, который является, таким образом, поправкой на влияние ПАВ. Из (2) следует, что в присутствии ПАВ концентрация ионов с ростом времени электролиза убывает медленнее по сравнению с чистым раствором.

Используя (2), для глубины анодного пика можно записать

$$I(t) = \frac{\kappa_1 \kappa_2 S^2 C_0^0}{zFv_3} \int_0^{t_3} e^{-bt + 2/3bt^{3/2}/\tau^{1/2}} \left[1 - \left(\frac{t}{\tau} \right)^{1/2} \right] dt, \quad (3)$$

где $I(t)$ — глубина пика при времени электролиза, равном t_3 .
Остальные обозначения — общепринятые для параметрической теории метода АПН.

Посредством численного интегрирования уравнения (3) были получены зависимости относительной глубины и относительного понижения глубины анодного пика от времени электролиза (табл. 1 и 2).

Таблица 1

Зависимость относительной глубины пика от времени электролиза и параметра b'

$b' = 0,1$		$b' = 1$		$b' = 3$	
T	$I_{\text{пав}}/I$	T	$I_{\text{пав}}/I$	T	$I_{\text{пав}}/I$
0	1	0	1	0	1
0,2	0,73	0,2	0,76	0,2	0,81
0,4	0,60	0,4	0,65	0,4	0,75
0,6	0,50	0,6	0,57	0,6	0,72
0,8	0,42	0,8	0,51	0,8	0,71
1,0	0,35	1,0	0,46	1,0	0,69

Обозначения: $b' = \frac{\kappa_1 S}{tFV_p} \tau$; $T = t_3/\tau$;

I — глубина пика в чистом растворе;
 $I_{\text{пав}}$ — глубина пика в присутствии ПАВ.

Таблица 2

Зависимость относительного понижения глубины пика от времени электролиза и параметра b'

$b' = 0,1$		$b' = 1$		$b' = 3$	
T	$\Delta I/I$	T	$\Delta I/I$	T	$\Delta I/I$
0,2	0,27	0,2	0,25	0,2	0,19
0,4	0,40	0,4	0,35	0,4	0,25
0,6	0,50	0,6	0,43	0,6	0,28
0,8	0,58	0,8	0,48	0,8	0,29
1,0	0,65	1,0	0,54	0,0	0,31

Обозначения: $b' = \frac{\kappa_1 S}{zFV_p} \tau$; $T = t_3/\tau$;

$\Delta I/I = \frac{I_{\text{пав}} - I}{I}$ — относительное понижение глубины пика.

Из табл. 1 и 2 видно, что с ростом времени электролиза, а значит и степени заполнения, относительная глубина пика уменьшается.

Различия между глубиной пика в чистом растворе и в присутствии ПАВ уменьшаются с ростом параметра $b' = bt$. Это понятно и физически, так как с ростом b' возрастает степень истощения раствора, а анодный процесс в присутствии ПАВ по условию не ингибируется.

Интересно отметить, что к моменту полного покрытия электрода слоем ПАВ ($T = 1$), относительное понижение глубины пика еще не достигает своего предельного значения, равного единице. Таким образом, диффузионные ограничения скорости процесса адсорбции приводят к тому, что при концентрации ПАВ в растворе, обеспечивающей равновесное значение $\Theta_{\text{равн}} = 1$, относительное понижение глубины пика будет меньше единицы даже при времени электролиза, превышающем время полного покрытия электрода.

Нам представляется, что полученные результаты окажутся полезными при обосновании методики изучения влияния ПАВ на электродные процессы в методе АПН.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Delahay, I. Trachtenberg. J. Am. Chem. Soc., 79, 2355 (1957); 80, 2094, (1958).
2. W. H. Reinmuth. J. Phys. Chem., 65, 473 (1961).
3. Я. Гейровский, Я. Кута. Основы полярографии, М., «Мир», 1965.