

ден вычислительный эксперимент и найдены значения концентрации олефиновых углеводородов, а также выхода кокса и водорода. Также проведен анализ сходимости экспериментальных и расчи-

танных на модели значений. Расхождения при этом не превышают 4 %. Таким образом, модель может служить основой для построения компьютерной моделирующей системы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баталин О.Ю., Брусиловский А.И., Захаров М.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. – М.: Недра, 1992. – 272 с.
2. Peng D., Robinson D. A New Two-Constant Equation of State // Ind. Eng. Chem. – 1976. – V. 15. – № 1. – P. 59–64.
3. Soave G. Improvement of the Van Der Waals Equation of State // Chem. Eng. Sci. – 1984. – V. 39. – № 2. – P. 357–369.

УДК 541.138

### ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ АДсорбЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

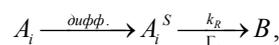
Ю.А. Карбаинов, Е.С. Пучковская, С.Н. Карбаинова, Г.Б. Слепченко

Томский политехнический университет  
E-mail: microlab@tpu.ru

*Для исследования процесса адсорбции поверхностно-активных органических веществ на твердых и жидких электродах предложен вольтамперометрический способ. Решена краевая задача для случая, когда адсорбированное соединение является электрохимически активным. Рассмотрены способы оценки различных параметров процесса адсорбции.*

Реакции разряда-ионизации органических соединений, независимо от природы индикаторного электрода, довольно часто сопровождается поверхностными химическими стадиями, связанными с адсорбцией этих соединений. При этом или образовавшееся адсорбированное соединение является электрохимически активным, или электрохимическая реакция протекает на свободной, не занятой поверхностно-активных органических веществ (ПАОВ), части поверхности электрода. К сожалению, эффективных методов исследования адсорбционных процессов с участием ПАОВ на жидких и твердых электродах известно не так уж много [1, 2]. И каждый из них обладает своими достоинствами и недостатками. Поэтому разработка новых методов исследования процессов адсорбции ПАОВ как на твердых, так и на жидких электродах продолжается. В [3] рассмотрена возможность использования для этих целей переменноточковой вольтамперометрии с синусоидальной формой поляризующего напряжения с амплитудой около 10 мВ. С целью вычисления заряда поверхности электрода, потенциала нулевого заряда и поверхностного натяжения на границе металл-раствор используется метод обратного интегрирования емкостных токов. Метод достаточно экспрессный, надежный и информативный. К сожалению, наиболее воспроизводимые результаты здесь получены на ртутно-пленочных электродах. Целью данной работы является разработка нового вольтамперометрического способа исследования процесса адсорбции ПАОВ.

Рассмотрим следующую схему электродного процесса:



где  $k_R$  – константа скорости электрохимической реакции, см<sup>3</sup>/моль·с;  $\Gamma_\tau$  – равновесная концентрация адсорбируемого вещества, моль/см<sup>2</sup>.

$$\frac{\partial C_{A,i}(x,t)}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_{A,i}(x,t)}{\partial x^2}, \quad 0 \leq x \leq \infty. \quad (1)$$

При  $t=0$ ,  $C_{A,i}(x,0)=C_{A,i}^0$ ;  $t>0$ ,  $x \rightarrow \infty$ ,  $C_{A,i}(\infty,t) \rightarrow C_{A,i}^0$ .

$$D_A \frac{\partial C_{A,i}(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = k^* C_{A,i}^S \Gamma_\tau, \quad (2)$$

где  $x$  – расстояние от центра плоского электрода до его поверхности, см;  $C_{A,i}^0$  – заданная концентрация адсорбируемого вещества, моль/см<sup>3</sup>;  $C_{A,i}^S$  – концентрация соединения к моменту времени  $t$ , моль/см<sup>3</sup>;  $t$  – время электролиза, с;  $D_A$  – коэффициент диффузии, см<sup>2</sup>/с;  $k^*$  – коэффициент пропорциональности между потоком диффузии и равновесной концентрацией адсорбированного вещества.

Краевое условие (1) означает, что величина диффузионного потока при заданном значении потенциала и заданной концентрации адсорбируемого вещества,  $C_{A,i}^S$ , есть величина постоянная, но зависящая от равновесной концентрации адсорбируемого вещества. Это же краевое условие, кроме того, означает, что адсорбированное на поверхности электрода вещество является более электрохимически активным, чем  $A_i$ .

Учитывая (2), выражение для предельного тока на электроде можно записать в виде:

$$i = zFsD_A \frac{\partial C_{A,i}(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = zFsk^* \Gamma_\tau, \quad (3)$$

где  $i$  – предельный ток, А;  $z$  – число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции;  $F$  – постоянная Фарадея, Кл/моль;  $s$  – площадь поверхности электрода, см<sup>2</sup>.

Согласно (3), величину  $\Gamma_\tau$  предлагается оценивать из площади под вольтамперной кривой  $i=f(E_i)$ , полученной методами катодной вольтамперометрии с накоплением или анодной инверсионной вольтамперометрии (ИВА). Единственное условие, которое при этом должно быть выполненным, это краевое условие (2). Итак, если концентрация  $\Gamma_\tau$  определяет в рассматриваемом случае величину предельного тока в катодной вольтамперометрии с накоплением или в ИВА, тогда, по-видимому, справедливым является выражение:

$$\Gamma_\tau = \frac{it}{zFs}, \quad (4)$$

где  $it=q_{it}$ , Кл, площадь под катодной или анодной кривой  $i=f(E_i)$  за время концентрирования.

Способы оценки других параметров процесса адсорбции при известном значении  $\Gamma_\tau$  описаны в литературе [4].

Так, если адсорбция подчиняется изотерме Ленгмюра, т.е.:

$$\Gamma_{\tau,i} = \frac{kC_{A,i}^0}{1+kC_{A,i}^0},$$

то согласно (3) сначала оценивается зависимость  $\Gamma_{\tau,i}=f(C_{A,i}^0)$ . Затем строят график в координатах  $C_{A,i}^0/\Gamma_{\tau,i}=f(C_{A,i}^0)$ , обрабатывая который, из ур. (5) находят другие параметры адсорбции [5]:

$$\frac{C_{A,i}^0}{\Gamma_i} = \frac{C_{A,i}^0}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{k\Gamma_\infty}, \quad (5)$$

$$\frac{C_{A,i}^0}{\Gamma_i} = b + aC_{A,i}^0,$$

$$b = \frac{1}{k\Gamma_\infty}, \quad (6)$$

$$a = \frac{1}{\Gamma_\infty}, \quad (7)$$

где  $\Gamma_\infty$  – равновесная концентрация ПАОВ на поверхности электрода при предельном заполнении этой поверхности, моль/см<sup>2</sup>.

Из ур. (5–7) находят значение  $\Gamma_\infty$  и константу адсорбционного равновесия  $k$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. – М.: Наука, 1968. – 333 с.
2. Майрановский С.Г., Филонова-Краснова А.Д. Полярографические кинетические токи, ограниченные скоростью взаимодействия  $\sigma$ -бромзамещенных карбоновых кислот со ртутью электрода // Известия АН СССР. Сер. Химическая. – 1967. – № 8. – С. 1673–1679.

По ур. (1), зная величину  $k$  и подставляя ее в ур. (6),

$$k = \frac{1}{55,5} \exp \left[ -\frac{\Delta \bar{G}_A}{RT} \right], \quad (6)$$

находят изменение свободной энергии процесса адсорбции,  $\Delta \bar{G}_A$ , кДж/моль.

Если обозначить число молекул, покрывающих 1 см<sup>2</sup> поверхности в насыщенном слое, через  $N_0$ , то, зная  $\Gamma_\infty$ , можно вычислить площадь  $q$ , приходящуюся на одну молекулу [1]:

$$N_0 = \Gamma_\infty N,$$

$$q = \frac{1}{\Gamma_\infty N}.$$

В рабочих условиях катодной или анодной вольтамперометрии с накоплением имеют обычно дело с низкими концентрациями ПАОВ,  $C_{A,i}^0 \leq 10^{-5}$  моль/л. При таких значениях концентрации ПАОВ маловероятно, чтобы адсорбция описывалась уравнениями адсорбции Фрумкина, Хилла де Бура или Парсонса [2], учитывающими взаимодействие между адсорбированными частицами.

Тем не менее, для предварительной оценки этого обстоятельства можно использовать способ, предложенный в [2].

Используя уравнение Гиббса, можно записать

$$\frac{\partial \sigma}{\partial C_{A,i}} = -\frac{\Gamma_{\tau,i}}{C_{A,i}} RT. \quad (7)$$

Из ур. (7) следует, что:

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma} \partial \sigma = -RT \Gamma_{\tau,i} \int_0^{C_{A,i}^0} \frac{\partial C_{A,i}}{C_{A,i}},$$

$$\Delta \sigma_i = -RT \Gamma_{\tau,i} \ln C_{A,i}^0, \quad \text{при } E_i = \text{const}, \quad (8)$$

где  $\Delta \sigma_i$  – изменение поверхностного натяжения, Дж/см<sup>2</sup>.

На основе ур. (8) оценивают зависимость изменения величины поверхностного натяжения от потенциала электролиза  $\Delta \sigma_i=f(E_i)$ . Обрабатывая представленные зависимости и анализируя полученные данные, можно сделать вывод о типе адсорбции органического соединения в заданных условиях.

Отметим, что рассмотренный нами способ исследования процесса адсорбции является достаточно универсальным. Он применим как в режимах обратимого, так и необратимого электродных процессов на жидких (ртутных) и твердых электродах.

3. Карбаинов Ю.А., Карбаинова С.Н., Мамаева В.А., Бирюков М.С., Ивановская Е.А., Боблева Ю.В. Адсорбция гумата натрия, корданума и верапамила на ртутно-пленочном электроде // Электрохимия. – 2002. – Т. 38. – № 12. – С. 1498–1500.
4. Корыта И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия. – М.: Мир, 1977. – 470 с.
5. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1974. – 350 с.