

УДК 541.183:669.791:669.1:620.195

## СВЯЗЬ ГИДРОФИЛЬНОСТИ МЕТАЛЛА С ПОВЕРХНОСТНЫМ НАТЯЖЕНИЕМ. МЕТОД РАСЧЕТА ЭНЕРГИИ СВЯЗИ МЕЖДУ АДсорБИРОВАННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ ВОДЫ И НЕЗАРЯЖЕННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТАЛЛА

© 2000 г. Б. Н. Афанасьев, Ю. П. Акулова

Санкт-Петербургский государственный технологический институт

Поступила в редакцию 27.04.99 г.

Показано, что поверхностное натяжение металла является качественной характеристикой его гидрофильности. Предложен метод расчета энергии связи между адсорбированными молекулами воды и поверхностью металла. Вычислены энергии связи между адсорбированными молекулами воды и гладкой неокисленной и незаряженной поверхностью различных металлов. Проведен анализ экспериментальных данных по адсорбции ПАВ на железном электроде.

При изучении механизма действия органических поверхностно-активных веществ (ПАВ) на скорость электрохимических реакций и скорость коррозии металла часто используют экспериментальные данные, полученные из адсорбционных измерений. Из зависимости дифференциальной емкости от потенциала электрода и концентрации ПАВ находят степень заполнения поверхности электрода  $\theta$  органическим веществом и стандартную энергию адсорбции  $\Delta G_{\text{ад}}^0$ . Однако далеко не всегда ПАВ одинаково влияют на скорость коррозии металла при одинаковом значении  $\theta$  [1].  $\Delta G_{\text{ад}}^0$ , как показано в [2–6], является функцией по крайней мере пяти параметров:  $\Delta G_{\text{ад}}^0 = f(P_{\text{нас}}, c_{\text{нас}}, I, \nu, \beta)$ . Здесь  $c_{\text{нас}}$  и  $P_{\text{нас}}$  – растворимость ПАВ и давление его насыщенного пара, нормированное к стандартному давлению при  $T = 298 \text{ K}$ ;  $\nu$  – число молекул воды, вытесняемых из адсорбционного слоя одной молекулой ПАВ;  $I$  – потенциал ионизации молекулы ПАВ;  $\beta$  – интеграл электронного взаимодействия, который в первом приближении можно считать постоянным для определенного класса ПАВ. Кроме этого, значение  $\Delta G_{\text{ад}}^0$  зависит от гидрофильности металла, т.е. от энергии взаимодействия молекул воды с поверхностью металла. Очевидно, что если ПАВ имеют одинаковые значения  $\Delta G_{\text{ад}}^0$ , то они могут совершенно по-разному влиять на скорость электрохимических реакций и соответственно на скорость коррозии. Следовательно, необходимо иметь дополнительные физико-химические характеристики поверхностного слоя, состоящего из молекул воды и ПАВ.

В работах [4–6] был разработан метод оценки энергий взаимодействия молекул ПАВ и воды с незаряженной поверхностью металла ( $U_{\text{Ме-ПАВ}}$  и  $U_{\text{Ме-Н}_2\text{O}}$ ) и времени жизни адсорбированной молекулы на поверхности металла ( $\tau$ ).  $U_{\text{Ме-ПАВ}}$  и  $\tau$  зависят от гидрофильности металла.

Данная работа продолжает исследования, начатые в [4–6], и посвящена решению трех взаимосвязанных задач: нахождению энергий  $U_{\text{Ме-Н}_2\text{O}}$  для ртути и висмута; установлению связи между гидрофильностью металла и его поверхностным натяжением; разработке метода, позволяющего оценивать  $U_{\text{Ме-Н}_2\text{O}}$  для любого металла.

### МЕТОД РАСЧЕТА ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ С ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТАЛЛА

Вопрос о гидрофильности металлов неоднократно рассматривался в литературе [7–13]. Параметры, введенные в этих работах, могут характеризовать лишь изменение гидрофильности при переходе от одного металла к другому. В то же время энергия взаимодействия адсорбированной молекулы воды с поверхностью металла  $U_{\text{Ме-Н}_2\text{O}}$  является количественной оценкой гидрофильности металла. Энергию  $U_{\text{Ме-Н}_2\text{O}}$  можно рассчитать по уравнениям, соответствующим элементарной модели донорно-акцепторной связи [14]:

$$U_{\text{Ме-Н}_2\text{O}} = 48.24[w_{\text{Н}_2\text{O}} - (w_{\text{Н}_2\text{O}}^2 + 4\beta_{\text{Н}_2\text{O}}^2)^{1/2}], \quad (1)$$

$$w_{\text{Н}_2\text{O}} = I_{\text{Н}_2\text{O}} - w_e - (e^2/4R)_{\text{Н}_2\text{O}}. \quad (2)$$

Здесь  $I_{\text{H}_2\text{O}}$  – потенциал ионизации воды;  $(e^2/4R)_{\text{H}_2\text{O}}$  – энергия “зеркального изображения” для молекул воды;  $R$  – расстояние между зарядом и его “зеркальным изображением” в металле;  $w_e$  – работа выхода электрона из металла;  $\beta_{\text{H}_2\text{O}}$  – интеграл электронного взаимодействия молекул воды с поверхностью металла. В уравнении (1)  $U_{\text{Me-H}_2\text{O}}$  выражено в кДж моль, а  $I$ ,  $w_e$ ,  $\beta_{\text{H}_2\text{O}}$  в эВ.

В работах [4–6] получено уравнение

$$\Delta(\Delta G_{\text{ад}}^0) = 48.24 \{ [w - (\nu/3)w_{\text{H}_2\text{O}}] - (w + 4\beta^2)^{1/2} + (\nu/3)[w_{\text{H}_2\text{O}}^2 + 4\beta_{\text{H}_2\text{O}}^2]^{1/2} \}. \quad (3)$$

В этом уравнении

$$\Delta(\Delta G_{\text{ад}}^0) = \Delta G_{\text{ад}}^0 - \Delta G_{\text{в}}^0 \quad (4)$$

и

$$w = I - w_e - e^2/4R. \quad (5)$$

Здесь  $\Delta G_{\text{в}}^0$  – стандартная свободная энергия адсорбции ПАВ на границе воздух/раствор;  $\Delta(\Delta G_{\text{ад}}^0)$  – избыточная свободная энергия на границе металл/раствор по сравнению с границей воздух/раствор. Параметры  $I$  и  $e^2/4R$  соответствуют адсорбированной молекуле ПАВ. В работах [4–6] мы предположили, что

$$\beta = \beta_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (6)$$

$$(e^2/4R)_{\text{H}_2\text{O}} = e^2/4R. \quad (7)$$

Допущения (6), (7) были сделаны для того, чтобы уравнения (3) и (4) можно было использовать для теоретической оценки значений  $\Delta G_{\text{ад}}^0$ . Для решения этой задачи из экспериментальной зависимости  $\Delta(\Delta G_{\text{ад}}^0)$  от  $I$  по уравнениям (3), (5)–(7) находятся параметры  $w_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $e^2/4R$  и  $\beta$ . Используя эти параметры, по уравнению (3) нетрудно рассчитать  $\Delta(\Delta G_{\text{ад}}^0)$  при любом  $I$ . Если выполняются условия (6) и (7), то из уравнения (3) следует, что  $w = w_{\text{H}_2\text{O}}$  ( $I = I_{\text{H}_2\text{O}}$ ) при  $\Delta(\Delta G_{\text{ад}}^0) = 0$ .

$\beta$  зависит от химической природы адсорбированной молекулы. В первом приближении можно принять, что для органических молекул, принадлежащих к одному классу соединений (например, производные бензола),  $\beta = \text{const}$ . Очевидно, что электронное строение молекул с сопряженными связями (производные бензола, пиридина, нафталина) и молекул воды различно. Поэтому при расчете  $U_{\text{Me-H}_2\text{O}}$  допущения (6) и (7) вряд ли оправданы.

Уравнение (3) целесообразно представить в виде:

$$\Delta(\Delta G_{\text{ад}}^0) = 48.24 \{ I - [(I - P_1)^2 + P_2]^{1/2} + P_3 \}, \quad (8)$$

где

$$P_1 = w_e + e^2/4R, \quad (9)$$

$$P_2 = 4\beta^2, \quad (10)$$

$$P_3 = (\nu/3)(w_{\text{H}_2\text{O}}^2 + 4\beta_{\text{H}_2\text{O}}^2)^{1/2} - P_1 - (\nu/3)w_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (11)$$

Из зависимости  $\Delta(\Delta G_{\text{ад}}^0)$  от  $I$  можно найти параметры  $P_1$ ,  $P_2$  и  $P_3$ . Из уравнений (9)–(11) видно, что  $P_1$ ,  $P_2$  и  $P_3$  зависят от четырех величин:  $e^2/4R$ ,  $w_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\beta$  и  $\beta_{\text{H}_2\text{O}}$ . В принципе,  $w_{\text{H}_2\text{O}}$  можно рассчитать по уравнению (2). Но в этом случае возникает проблема, связанная с тем, что на поверхности металла находятся молекулы воды и их ассоциаты [13, 15, 16]. Для молекулы воды  $I_{\text{H}_2\text{O}} = 12.62$  эВ, а для димера  $I_{(\text{H}_2\text{O})_2} = 12.1$  эВ [17].

Величина  $R$  зависит от расположения молекулы воды на поверхности металла. При расчете параметра  $(e^2/4R)_{\text{H}_2\text{O}}$  в водных растворах необходимо учитывать диэлектрическую проницаемость воды вблизи поверхности металла. Мы приняли  $\epsilon = 2$ . В первом варианте расчетов мы считали, что  $R$  равно кристаллографическому радиусу воды ( $R = 0.138$  нм). В этом случае  $(e^2/4R)_{\text{H}_2\text{O}} = 1.3$  эВ. Если принять, что  $I_{\text{H}_2\text{O}} = 12.6$  эВ и  $w_e = 4.5$  эВ (Hg, Vi), то  $w_{\text{H}_2\text{O}} = 6.8$  эВ.

Если неподеленная пара электронов у атома кислорода в молекуле воды находится вблизи поверхности металла, то  $R < 0.138$  нм. Уменьшение  $R$  приводит к увеличению  $(e^2/4R)_{\text{H}_2\text{O}}$  и соответственно к уменьшению  $w_{\text{H}_2\text{O}}$ . Так как точное значение  $R$  неизвестно, во втором варианте расчета мы приняли, что  $w_{\text{H}_2\text{O}} = 5.8$  эВ. Разница в 1 эВ позволит оценить влияние выбранного значения  $w_{\text{H}_2\text{O}}$  на  $\beta_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $U_{\text{Me-H}_2\text{O}}$ . При проведении расчетов по уравнению (8) можно использовать программу “Origin”. В этом случае следует задать граничное условие  $P_1 > 5$ , так как  $w_e$  обычно лежат в интервале от 4 до 5 эВ [7]. Кроме этого, из (11) следует, что  $|P_1| > |P_2|$ . Расчеты были проведены для ароматических органических соединений с сопряженными связями, для которых известны величины  $\Delta(\Delta G_{\text{ад}}^0)$  и  $I$  (табл. 1). При расчетах принималось, что для всех выбранных ПАВ  $\nu = 3$  [4, 6]. Вычисленные параметры представлены в табл. 2.

**Таблица 1.** Значения  $\Delta(\Delta G_{ад}^0)$  и  $I$  для различных ПАВ, адсорбированных на Hg и Bi [4, 6]

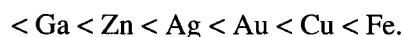
Ме- талл	ПАВ		$\Delta(\Delta G_{ад}^0)$ , кДж/моль	$I$ , эВ
	номер	название		
Hg	1	Пиридин	3.8	9.65
	2	$\alpha$ -Пиколин	3.0	9.3
	3	Имидазол	6.0	8.8
	4	Фенол	7.2	8.7
	5	Коричный альдегид	10.0	8.4
	6	Гидрохинон	15.5	7.95
Основания Манниха циклогексиламина R:				
	7	-H	2.5	9.4
	8	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3.0	9.2
	9	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	2.6	9.15
Основания Манниха морфолина R:				
	10	-H	2.7	8.95
	11	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	5.6	7.95
	12	Анилин	6.2	7.8
	13	<i>o</i> -Толуидин	9.2	7.5
	14	<i>n</i> -Толуидин	8.4	7.3
Bi	15	Пиридин	2.5	9.65
	16	<i>m</i> -Крезол	5.2	9.0
	17	<i>n</i> -Крезол	5.3	8.9
	18	Фенол	5.0	8.7
	19	Гидрохинон	12.0	7.95

ранее [6], зависимость  $\Delta(\Delta G_{ад}^0)$  от  $I$  на ртути описывается двумя кривыми. Первая относится к соединениям с аминогруппой; вторая – к производным пиридина, бензола и нафталина. Из табл. 1 видно, что для органических веществ № 1–6 и для соединений с группой -NH<sub>2</sub> (№ 7–14) параметры  $P_1$  и  $P_2$  различны. В то же время вычисленные значения  $\beta_{H_2O}^2$  практически совпадают, что указывает на справедливость принятой модели.

Для золотого поликристаллического электрода в литературе [4] имеются  $\Delta(\Delta G_{ад}^0)$  только с тремя ароматическими соединениями, для которых  $\nu = 3$ . В этом случае не удастся, используя уравнение (8), с достаточной точностью рассчитать параметры  $P_1$ ,  $P_2$  и  $P_3$ .

### НАХОЖДЕНИЕ СВЯЗИ МЕЖДУ ПОВЕРХНОСТНЫМ НАТЯЖЕНИЕМ МЕТАЛЛА И ЕГО ГИДРОФИЛЬНОСТЬЮ

На поверхности металла резко обрывается существующий в его объеме строгий порядок в расположении атомов. Вследствие изменения числа ближайших соседей образуются ненасыщенные валентности поверхностных атомов. Поверхностное натяжение пропорционально энергии взаимодействия изолированной пары атомов металла [18]. Чем больше энергия взаимодействия между атомами металла (поверхностное натяжение), тем выше способность отдельного атома, находящегося на поверхности, взаимодействовать с молекулами ПАВ или молекулами воды. Поэтому мы предположили, что поверхностное натяжение может служить характеристикой гидрофильности металла [19]. В работе [20] приведены поверхностные натяжения  $\sigma$  металлов при температурах их плавления (табл. 3). В соответствии с  $\sigma$  гидрофильность металла должна возрастать в ряду



Как видно из табл. 2, изменение  $w_{H_2O}$  практически не сказывается на величине  $\beta_{H_2O}^2$ . Так как  $\beta_{H_2O}^2 \ll w_{H_2O}$ , то из уравнения (1) следует, что  $U_{Me-H_2O}$  имеет одно и то же значение при  $w_{H_2O} = 6.8$  и  $5.8$  эВ. Найденные нами  $U_{Me-H_2O}$  для ртути и висмута по абсолютной величине несколько меньше, чем в работах [4, 6]. Как было показано

**Таблица 2.** Вычисленные по уравнениям (1), (8), (11) параметры, характеризующие адсорбцию ПАВ и воды на Hg и Bi

Металл	$P_1$	$P_2$	$P_3$	$\Delta^{2*}$	$\beta_{H_2O}^2$		$-U_{Me-H_2O}$ , кДж/моль
					$w_e = 6.8$	$w_{H_2O} = 5.8$	
Hg	$7.32 \pm 0.34$	$0.67 \pm 0.42$	$-7.23 \pm 0.41$	0.77	0.308	0.260	4.3
	$5.4 \pm 1.8^{**}$	$1.1 \pm 1.5$	$-5.32 \pm 1.96$	0.55	0.272	0.232	
Bi	$7.19 \pm 0.59$	$0.53 \pm 0.51$	$-7.15 \pm 0.68$	0.65	0.171	0.146	2.4

\*Среднеквадратичная ошибка в определении  $\Delta(\Delta G_{ад}^0)$ .

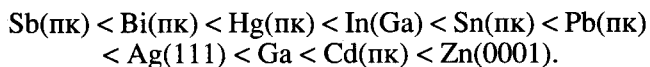
\*\*Параметры, характеризующие адсорбцию органических соединений с аминогруппой.

**Таблица 3.** Поверхностное натяжение металлов  $\sigma$  при температуре их плавления [20], работа выхода электрона из металла  $w_e$  [7], интегралы электронного взаимодействия  $\beta$ , вычисленные по (12), и энергии взаимодействия между поверхностью металла и ассоциатами, состоящими из трех молекул воды  $U_{Me-H_2O}$ , рассчитанные по (1) и (2)

Металл	$\sigma$ , Дж/м <sup>2</sup>	$w_e$ , эВ	$-\beta_{H_2O}$ , эВ/моль	$-U_{Me-H_2O}$ , кДж/моль
Fe	1.92	4.7	2.07	57.8
Cu	1.58	4.5	1.77	41.8
Au	1.35	4.7	1.51	31.4
Ag	1.05	4.3	1.18	18.7
Zn	0.79	4.4	0.88	10.7
Ga	0.70	4.2	0.78	8.2
Cd	0.62	4.2	0.69	6.4
Sn	0.62	4.4	0.69	6.6
Hg	0.48	4.5	0.54	4.3
Tl	0.48	3.8	0.54	5.3
Pb	0.48	4.2	0.54	4.95
Bi	0.38	4.4	0.43	2.6
Sb	0.38	4.6	0.43	2.65

Этот ряд справедлив для поликристаллической поверхности твердого металла. Сопоставим этот ряд с имеющимися в литературе критериями гидрофильности металла. Известно [7], что при потенциале нулевого заряда наблюдается явно выраженное возрастание емкости плотной части двойного слоя в последовательности Bi, Sb < Hg < Pb < Sn < Cd < Ga, которое связывается с ориентацией молекул воды на поверхности металла, т.е. с гидрофильностью металла. Эта последовательность практически совпадает с указанной выше.

В работах [12, 21] в качестве критерия гидрофильности металла предложено использовать избыточную свободную энергию  $\Delta(\Delta G_{ад}^0)$ , вычисленную по уравнению (4) для алифатических спиртов. Этот метод развит в работе [13]. Было найдено, что гидрофильность металлов и сплавов возрастает в ряду

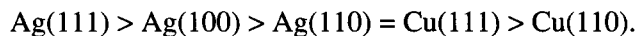


Здесь (пк) обозначает поликристаллическую поверхность металла. Авторы [13] отмечают, что зависимость  $\Delta(\Delta G_{ад}^0)$  от химической природы металла достаточно слаба, и заметные различия наблюдаются только между металлами Sb, Bi, Hg и Zn.

Поповым [22] проведены систематические исследования адсорбции на монокристаллах кадмия и серебра. Было найдено, что гидрофильность

возрастает в ряду Hg < Ga < Cd(0001) < Ag(100) < Ag(111).

Из табл. 3 видно, что  $\sigma$  для кадмия и галлия близки друг другу. Следует отметить, что гидрофильность разных граней монокристалла может существенно различаться [23]. В работе [24] отмечено, что гидрофильность таллия и ртути примерно одинакова. Изучение адсорбции гексанола на различных гранях серебра и меди [25] показало, что адсорбируемость спирта убывает в ряду



Следовательно, гидрофильность меди выше, чем серебра.

В работе [9] делается вывод, что гидрофильность металлов Ga, Ag, Zn значительно выше, чем гидрофильность Hg или Bi. Однако расположить эти металлы в последовательности, соответствующей их гидрофильности, не представляется возможным из-за недостаточной точности опытных значений дифференциальной емкости на гранях монокристаллов вследствие их кристаллографической неоднородности. Авторы [9] делают вывод, что, используя их методику, нельзя определить истинное положение Au в ряду гидрофильности. Вопрос о гидрофильности золота обсуждался в работе [4].

Взаимодействие молекул воды с кластерами металлов Cu(100), Ag(100) и Au(100) было теоретически изучено в [26]. Найдено, что энергии взаимодействия между молекулой воды и кластерами атомов меди, золота и серебра  $E_{адс}$  соответственно равны  $-31.8$ ;  $-29.7$  и  $-26.7$  кДж/моль. Следовательно, гидрофильность возрастает в ряду Ag < Au < Cu. Таким образом, имеющиеся в литературе данные подтверждают, что  $\sigma$  можно рассматривать как качественную характеристику гидрофильности металла.

#### ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ $U_{Me-H_2O}$ НА РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛАХ

Из уравнения (1) видно, что абсолютное значение энергии  $U_{Me-H_2O}$  увеличивается с увеличением  $\beta_{H_2O}^2$ . В работе [5] было отмечено, что  $\beta_{H_2O}$  и  $\sigma$  связаны между собой. Для Hg и Bi зависимость  $\beta_{H_2O}$  от  $\sigma$  описывается уравнением

$$\beta_{H_2O} = -K\sigma, \quad (12)$$

где  $K = (1.08 \pm 0.02) \times 10^5$  м<sup>2</sup>/моль и коэффициент корреляции равен 0.999. В уравнении (12)  $\beta_{H_2O}$  и  $\sigma$  выражены в Дж/моль. Коэффициент  $K$  показывает, какую площадь на поверхности металла занимает 1 моль ассоциатов воды. Тогда площадь, занимаемая одним ассоциатом, состоящим из трех молекул воды, равна  $0.18 \pm 0.01$  нм<sup>2</sup>. Эта ве-

личина очень хорошо согласуется с моделью, предложенной Парсонсом [15], в которой площадь, занимаемая ассоциатом из трех молекул воды, примерно равна  $0.2 \text{ нм}^2$ .

Используя уравнение (12), можно найти  $\beta_{\text{H}_2\text{O}}$  для любого металла, если известно  $\sigma$ . Отметим, что  $\beta_{\text{H}_2\text{O}}$ , которые использованы для нахождения коэффициента  $K$ , характеризуют взаимодействие молекул воды с неокисленной поверхностью ртути и поликристаллического висмута. Для висмута, согласно [27], коэффициент шероховатости близок к единице. Следовательно,  $\beta_{\text{H}_2\text{O}}$ , вычисленные по уравнению (12) для других металлов, также характеризуют связь молекул воды с гладкой неокисленной поликристаллической поверхностью металла.

В табл. 3 приведены  $\sigma$  для разных металлов и вычисленные по уравнению (12) интегралы  $\beta_{\text{H}_2\text{O}}$ . Далее, по уравнениям (1) и (2) при  $(e^2/4R)_{\text{H}_2\text{O}} = 1.3 \text{ эВ}$  и  $I = 12.6 \text{ эВ}$  были вычислены  $U_{\text{Me-H}_2\text{O}}$  для различных металлов. При вычислении  $U_{\text{Me-H}_2\text{O}}$  мы предположили, что для всех металлов  $(e^2/4R)_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$ . Из уравнения (2) следует, что  $U_{\text{Me-H}_2\text{O}}$  зависит не только от  $\beta_{\text{H}_2\text{O}}^2$ , но и от работы выхода  $w_e$ . Из табл. 3 видно, что для Рб, Тl, Hg поверхностное натяжение практически одинаково. Однако вследствие влияния  $w_e$  гидрофильность  $\text{Tl} > \text{Pb} > \text{Hg}$ , что согласуется с результатами работы [7].

Полная энергия взаимодействия одной молекулы воды с поверхностью металла в первом приближении может быть оценена по уравнению [5]

$$u_{\text{H}_2\text{O}}^\Sigma = (1/3)U_{\text{Me-H}_2\text{O}} + u_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{дисп}}, \quad (13)$$

где  $u_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{дисп}}$  - энергия дисперсионного взаимодействия между атомом металла и молекулой воды. Энергия  $|u_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{дисп}}|$  имеет порядок  $10\text{--}11 \text{ кДж/моль}$  [18].

Вычисленные по (13)  $u_{\text{H}_2\text{O}}^\Sigma$  для меди, золота и серебра соответственно равны:  $-24$ ,  $-20.5$  и  $-16.5 \text{ кДж/моль}$ . Они заметно меньше, чем  $E_{\text{адс}}$ , полученные в [26]. Этого следовало ожидать, так как рассчитанные по уравнению (13)  $u_{\text{H}_2\text{O}}^\Sigma$  характеризуют не только связь адсорбированных молекул воды с поверхностью металла, но и связь адсорбированных молекул со вторым, третьим и т.д. слоями молекул воды.  $E_{\text{адс}}$  характеризует связь молекулы воды, адсорбированной из газовой фазы, с поверхностью металла. Тогда  $E_{\text{адс}}$  и  $u_{\text{H}_2\text{O}}^\Sigma$  связаны между собой уравнением

$$u_{\text{H}_2\text{O}}^\Sigma = E_{\text{адс}} + u_{\text{H}_2\text{O}}(\text{sol}), \quad (14)$$

где  $u_{\text{H}_2\text{O}}(\text{sol})$  - энергия связи между адсорбированными на поверхности металла молекулами воды и молекулами воды, находящимися за пределами первого монослоя. Сравнение  $E_{\text{адс}}$ , вычисленных в [25], с  $u_{\text{H}_2\text{O}}^\Sigma$ , рассчитанными по (13), показывает, что для рассматриваемых металлов  $u_{\text{H}_2\text{O}}(\text{sol}) = 10 \text{ кДж/моль}$ .

Из табл. 3 видно, что энергия связи ассоциата воды с неокисленной гладкой поверхностью железа значительно меньше, чем энергия связи ассоциата с поверхностью золота. В то же время в [5] было найдено, что эти величины близки друг к другу. В [5] при вычислении энергии  $U_{\text{Me-H}_2\text{O}}$  использовали данные [28–32]. Проанализируем полученные результаты. Полная энергия адсорбции ассоциата воды с поверхностью металла и время жизни ассоциата на поверхности могут быть оценены по уравнениям [5]

$$\Delta H_{\text{адс}} = U_{\text{Me-H}_2\text{O}} + \nu u_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{дисп}}, \quad (15)$$

$$\tau = \tau_0 \exp(-\Delta H_{\text{адс}}/RT), \quad (16)$$

где  $\tau_0 = 10^{-12}\text{--}10^{-14} \text{ с}$ .

Рассчитаем по уравнениям (15) и (16)  $\Delta H_{\text{адс}}$  и  $\tau$  для железа и золота при  $T = 298 \text{ К}$ . Для золота  $\Delta H_{\text{адс}} = -61.4 \text{ кДж/моль}$  и  $\tau = 6 \times 10^{-3} \text{ с}$  ( $\tau_0 = 10^{-13}$ ), для железа  $\Delta H_{\text{адс}} = -89 \text{ кДж/моль}$  и  $\tau = 4 \times 10^2 \text{ с}$ . Расчеты показывают, что, в отличие от золота, ассоциат воды связан с поверхностью железа прочной хемосорбционной связью и время жизни ассоциата воды на поверхности железа достаточно велико.

Истинная поверхность железа шероховата и имеет многочисленные дефекты структуры. Энергия связи металл-вода на местах, соответствующих выступам рельефа поверхности, может быть значительно ниже, чем рассчитанная по формулам (13) или (15). Таким образом, проведенный нами анализ показывает, что время жизни молекул воды на поверхности железа достаточно велико и адсорбционное равновесие при получении экспериментальных кривых дифференциальной емкости не успевает установиться. С другой стороны, наличие прочной связи металл-вода может приводить к окислению поверхности. Эти факторы обычно не учитываются при изучении адсорбции органических молекул. Следовательно, можно предположить, что в работах [28–32] изучена адсорбция ПАВ не на гладкой неокисленной поверхности железа, а на поверхности, несущей прочно связанные хемосорбированные молекулы воды и, возможно, частично окисленной. Эти выводы согласуются с резуль-

татами [33], где было найдено, что количество адсорбированной воды на меди и железе меньше, чем на золоте. Это явление авторы [33] объясняют тем, что поверхность меди и железа окислена, а адсорбция воды на оксидах значительно ниже, чем на металле.

### ВЫВОДЫ

1. Показано, что поверхностное натяжение металла является качественной характеристикой его гидрофильности.

2. Предложен метод расчета энергии связи металл – адсорбированные молекулы воды.

3. Вычислена энергия связи металл–вода для незаряженной неокисленной гладкой поверхности различных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Центра фундаментального естествознания при Санкт-Петербургском государственном университете (шифр проекта 97-0.93-114).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 1986. 141 с.
2. Bockris J.O.'M., Swinkels D.A. // J. Electrochem. Soc. 1964. V. 111. P. 737.
3. Benedetti L., Fontanesi C. // Electrochim. Acta. 1994. V. 39. № 5. P. 737.
4. Afanasyev B.N., Akulova Yu.P., Kotlyar M.M. // Solid. State Electrochem. 1997. V. 1. № 1. P. 68.
5. Афанасьев В.Н., Акулова Ю.П., Чарыков Н.А. // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 3. С. 303.
6. Афанасьев Б.Н., Акулова Ю.П. // Электрохимия. 1998. Т. 34. № 1. С. 37.
7. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1979. 259 с.
8. Trasatti S. // J. Electroanal. Chem. 1971. V. 33. P. 351.
9. Багоцкая И.А., Шлепаков А.В. // Электрохимия. 1980. Т. 16. № 5. С. 565.
10. Багоцкая И.А., Бойцов В.Г., Казаринов В.Е. // Электрохимия. 1989. Т. 25. № 1. С. 111.
11. Lipkowski J., Nguen Van Huong, Hinnen C., Parsons R. // J. Electroanal. Chem. 1983. V. 143. P. 375.
12. Афанасьев Б.Н., Акулова Ю.П. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 11. С. 1357.
13. Lust E., Janes A., Lust K., Pullerits R. // J. Electroanal. Chem. 1997. V. 431. P. 183.
14. Matsen F.A., Makridez A.L., Hacherman N. // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. № 11. P. 1800.
15. Parsons R. // J. Electroanal. Chem. 1975. V. 59. P. 229.
16. Damaskin B.B., Frumkin A.N. // Electrochim. Acta. 1974. V. 19. № 1. P. 173.
17. Нефедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура органических и элементоорганических соединений. М.: Наука, 1989. 199 с.
18. Мельвин-Хьюз Е.А. Физическая химия. Т. 1–2. М.: Изд-во ин-та лит., 1962. 520 с.
19. Акулова Ю.П., Афанасьев Б.Н. / Тез. докл. Всерос. семинара “Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции”. Сент. 21–23, 1998. Иваново: Иванов. гос. хим.-технол. ун-т, 1998. С. 22.
20. Tyson W.R., Miller W.A. // Surf. Sci. 1977. V. 62. P. 267.
21. Афанасьев Б.Н., Акулова Ю.П. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 11. С. 1397.
22. Popov A. // Electrochem. Acta. 1995. V. 40. P. 551.
23. Trasatti S. // Electrochem. Acta. 1992. V. 37. P. 2137.
24. Григорьев Н.Б., Булавка В.А. // Электродные процессы и методы их изучения / Тр. 2-й Респ. конф. по электрохимии. Киев: КПИ, 1978. С. 85.
25. Foresti M.L., Pezzatini G., Innocenti M. // J. Electroanal. Chem. 1997. V. 434. P. 191.
26. Ignaczak A., Gomes J.A. // J. Electroanal. Chem. 1997. V. 420. P. 191.
27. Пальм У.В., Дамаскин Б.Б. // Итоги науки. Электрохимия. М.: Наука, 1977. С. 99.
28. Батраков В.В., Наумова Н.И. / М., 1976. – Деп. в ВИНТИ, № 3076–76–Деп.
29. Петкова Г.А., Соколова Е.И., Райчева С.Н., Лазарева Е.М. // Электрохимия. 1989. Т. 25. № 12. С. 1555.
30. Bockris J.O.'M., Green M., Swinkels D.A. // J. Electrochem. Soc. 1964. V. 111. № 3. P. 743.
31. Вдовенко И.Д., Лисогор А.И., Перехваст Н.А., Пименова К.Н. // Защита металлов. 1981. Т. 27. № 6. С. 579.
32. Шерстобитова И.Н., Кичигин В.И., Кузнецов В.В. // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. В. Тарту: ТГУ, 1978. С. 286.
33. Lec S., Staehle R.W. // Corrosion. 1997. V. 53. № 1. P. 33.