

## ОСОБЕННОСТИ РАСЧЕТА АДсорбЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ЕМКОСТНЫХ КРИВЫХ В ОТСУТСТВИЕ ДАННЫХ О ПОТЕНЦИАЛЕ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА ЭЛЕКТРОДА В ФОНОВОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

© 2000 г. В. А. Сафонов, Б. Б. Дамаскин

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

Поступила в редакцию 04.03.99 г.

С помощью модельных расчетов проанализирована возможность вычисления потенциала нулевого заряда (п.н.з.) электрода в растворе фонового электролита из зависимостей дифференциальной емкости от потенциала, полученных в растворах фонового электролита и в присутствии разных концентраций органического вещества. Показано, что в рамках модели двух параллельных конденсаторов и изотермы Фрумкина, используемых для описания адсорбции органических веществ, величина п.н.з. электрода в растворе фонового электролита не может быть определена однозначно. Установлено, что при отсутствии данных о п.н.з. электрода из емкостных кривых могут быть рассчитаны все адсорбционные параметры, кроме адсорбционного скачка потенциала органического вещества. Из выполненного анализа следует, что в этих условиях параметром адсорбции является потенциал максимума адсорбции органического вещества в той шкале потенциалов, в которой проводятся измерения дифференциальной емкости.

### ВВЕДЕНИЕ

В работах [1, 2] нами был описан новый метод определения адсорбционных параметров органических веществ, основанный на статистической обработке емкостных кривых, которые получают на ртутном электроде в присутствии в растворе этих веществ. С помощью регрессионного анализа в рамках модели двух параллельно соединенных конденсаторов и изотермы Фрумкина оказалось возможным, используя весь массив данных, включающих  $C, E$ -зависимости при разных концентрациях органического вещества в растворе, рассчитать следующие параметры:  $\Phi_m$  – потенциал максимальной адсорбции относительно потенциала нулевого заряда (п.н.з.),  $\ln B_m$  – логарифм константы адсорбционного равновесия,  $a_m$  – аттракционная постоянная,  $C_m$  – емкость двойного электрического слоя при полном заполнении поверхности органическим веществом ( $\theta = 1$ ) и  $A_m$  – параметр, связанный с максимальной адсорбцией органического вещества  $\Gamma_m$  соотношением  $A_m = RT\Gamma_m$ . Индекс  $m$  означает, что значения параметров относятся к потенциалу максимальной адсорбции. В ходе этих расчетов используются емкостная кривая для фонового раствора, а также данные о п.н.з. в таком растворе.

При обсуждении получаемых с помощью данной методики результатов у нас возник вопрос о том, являются ли необходимыми для выполнения расчетов адсорбционных параметров сведения о

п.н.з. ртутного электрода в фоновом электролите. Другими словами, можно ли набор экспериментальных емкостных кривых, полученных в растворе фонового электролита и в присутствии разных концентраций органического вещества, использовать для вычисления не только адсорбционных параметров, но и значения п.н.з. металла в растворе фонового электролита. Поскольку ответ на поставленный вопрос не показался нам тривиальным, было предпринято настоящее исследование. Одновременно нами был рассмотрен вопрос о целесообразности использования для математического описания емкостной кривой на металле в растворе фонового электролита полиномов Чебышева.

### ПРЕДСТАВЛЕНИЕ $C, E$ -КРИВОЙ РТУТНОГО ЭЛЕКТРОДА В ФОНОВОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ С ПОМОЩЬЮ ПОЛИНОМА ЧЕБЫШЕВА

В [1, 2] для описания емкостной кривой в растворе фонового электролита и наиболее просто интегрирования этой функции (для расчета зависимостей заряда и поверхностного натяжения от потенциала) мы использовали два степенных полинома десятой степени: один для области потенциалов аноднее п.н.з. и второй для области потенциалов катоднее п.н.з. Соответствующие коэффициенты полиномов, рассчитанные методом наименьших квадратов, приведены в [1]. Следует

отметить, что мы пытались использовать один степенной полином для описания всей фоновой кривой. Однако на этом пути возник ряд существенных неудобств. Во-первых, и это очевидно, увеличение степени полинома приводит к изменению всех ранее рассчитанных коэффициентов, а во-вторых, сами численные значения коэффициентов оказываются различающимися на много порядков. Указанные неудобства являются следствием того, что степенные полиномы не являются ортогональными. В этом отношении значительно более удобно использовать ортогональные полиномы, к каковым, в частности, относятся полиномы Чебышева.

Формула для общего члена полинома Чебышева имеет вид [3]

$$T_k(x) = \cos(k \arccos x), \quad (1)$$

а аналитически заданная функция  $f(x)$  на отрезке от  $-1$  до  $1$  может быть аппроксимирована приближенной формулой

$$f(x) \approx \left[ \sum_{k=1}^M c_k T_{k-1}(x) \right] - \frac{1}{2} c_1, \quad (2)$$

где коэффициенты полинома Чебышева  $c_k$  ( $k = 1, \dots, M$ ;  $M$  – порядок используемого полинома) рассчитываются по формулам

$$c_k = \frac{2}{M} \sum_{i=1}^M f(x_i) T_{k-1}(x_i), \quad (3)$$

$$x_i = \cos \left[ \frac{\pi(i-1/2)}{M} \right].$$

Поскольку в нашем случае аналитический вид функции, представляющей собой зависимость дифференциальной емкости от потенциала в фоновом электролите, неизвестен, а сама функция задается в виде набора экспериментальных точек  $C_i - E_i$  ( $i \gg M$ ), то для определения коэффициентов  $c_k$  мы воспользовались методом наименьших квадратов. Мы не будем останавливаться на самой программе расчета этих коэффициентов, так как подобные программы в качестве стандартных имеются во многих пакетах, предназначенных для математической обработки экспериментальных данных. На рис. 1 показаны результаты применения полученных коэффициентов полиномов Чебышева для описания емкостной кривой на ртути в растворе  $0.1 \text{ M NaF}$  в интервале потенциалов от  $-1.8$  до  $0.25 \text{ В}$ . Как видно, при переходе от  $M = 5$  к  $M = 17$  даже качественно наблюдается все более заметное сближение теоретически рассчитанной кривой с экспериментальными точками. Уже при  $M = 13$  кривая хорошо передает все особенности экспериментальной зависимости, а при  $M = 17$  проходит через большинство точек.

**Таблица 1.** Рассчитанные при разных значениях  $M$  коэффициенты полиномов Чебышева

Коэффициент	$M = 5$	$M = 9$	$M = 13$	$M = 17$
$c_1$	47.676311	47.858222	47.681415	47.350424
$c_2$	9.737169	10.073657	10.047614	10.252490
$c_3$	6.879360	6.940099	6.793131	6.499739
$c_4$	0.885237	1.794522	1.742345	1.906411
$c_5$	1.868580	2.005660	1.922744	1.698789
$c_6$		2.095638	2.089656	2.162295
$c_7$		1.445072	1.362890	1.290164
$c_8$		0.936379	1.061947	1.026525
$c_9$		0.923296	0.920156	0.961618
$c_{10}$			0.378317	0.291591
$c_{11}$			0.255411	0.394430
$c_{12}$			0.039503	-0.045499
$c_{13}$			0.428840	0.625381
$c_{14}$				0.025074
$c_{15}$				0.323910
$c_{16}$				-0.198307
$c_{17}$				0.101606

Поскольку  $T_k(x)$  представляют собой систему ортогональных функций, увеличение порядка полинома, как видно из табл. 1, практически мало влияет на коэффициенты, рассчитанные для полиномов меньшего порядка.

С помощью коэффициентов  $c_k$ , вычисленных для емкостной кривой ртутного электрода в фоновом электролите, можно легко получить коэффициенты соответствующего полинома Чебышева для интегральной функции

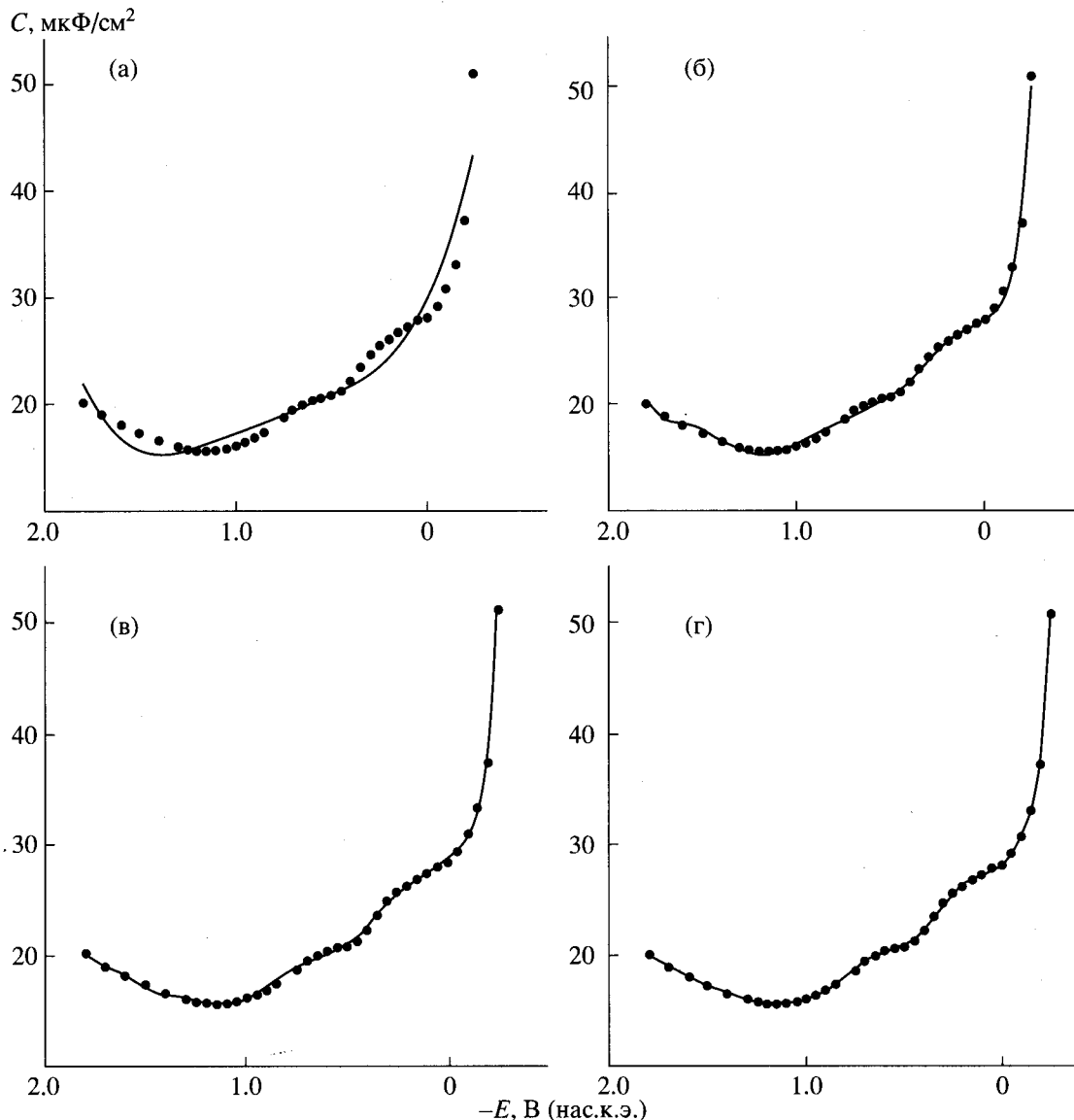
$$d_k = \frac{c_{k-1} - c_{k+1}}{2(k-1)}, \quad k > 1, \quad (4)$$

которая необходима для расчетов зависимости заряда, а затем поверхностного натяжения от потенциала.

Таким образом, дальнейшая обработка емкостных кривых, полученных на ртутном электроде в растворах, содержащих органические вещества, проводилась с помощью фоновой кривой в виде полинома Чебышева при  $M = 17$ .

#### МЕТОД ОБРАБОТКИ ЕМКостных КРИВых И РАСЧЕТ АДсорбционных ПАРАМЕТРОВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

В качестве экспериментальных кривых для обработки мы выбрали  $C, E$ -зависимости на



**Рис. 1.** Экспериментальные (точки) и рассчитанные с помощью полиномов Чебышева разного порядка (сплошные линии) зависимости дифференциальной емкости двойного электрического слоя на ртути от потенциала в растворе 0.1 M NaF. Порядки полиномов,  $M$ : а – 5; б – 9; в – 13 и г – 17.

ртутном электроде в присутствии разных концентраций *n*-бутанола, адсорбционные параметры которого были определены ранее [2]. На первом этапе, используя ту же программу расчетов, что и в [2], мы сделали непринципиальное упрощение и обработали экспериментальные данные в рамках модели с пятью адсорбционными параметрами (в [2] обработка велась по модели с шестью параметрами; дополнительный параметр учитывал линейную зависимость аттракционной постоянной от потенциала). Как видно из табл. 2, вычисленные значения пяти параметров очень мало отличаются от соответствующих параметров, полученных ранее.

Далее мы несколько изменили расчетные формулы. Приняв  $E_{q=0}$  – потенциал нулевого заряда в фоновом электролите – в качестве еще одной неизвестной величины, мы дополнили набор искомых адсорбционных параметров шестым параметром, а приведенные в табл. 2 значения (или близкие к ним) были использованы в качестве начальных приближений. Модифицированная таким образом программа [2] довольно быстро находила минимум функции, представляющей собой сумму квадратичных отклонений

$$F = \sum_i \left( \frac{C_i^T - C_i^E}{C_i^E} \right)^2, \quad (5)$$

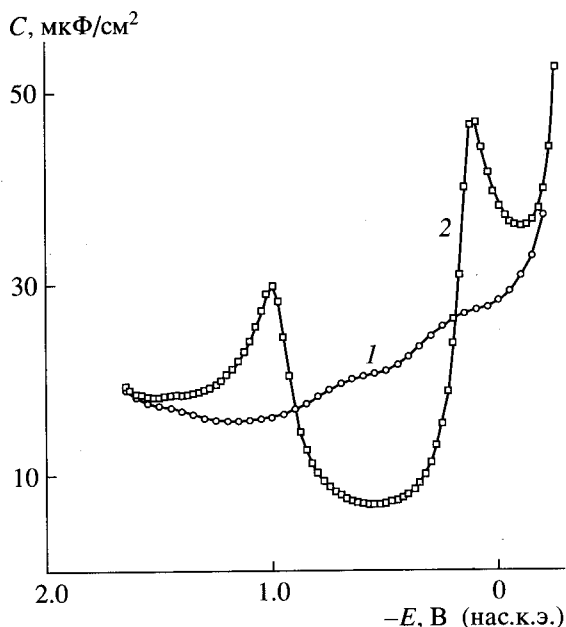


Рис. 2. Зависимости дифференциальной емкости двойного электрического слоя на ртутном электроде от потенциала в растворах: 1 – 0.1 M NaF и 2 – 0.1 M NaF + 0.1 M *n*-бутанол.

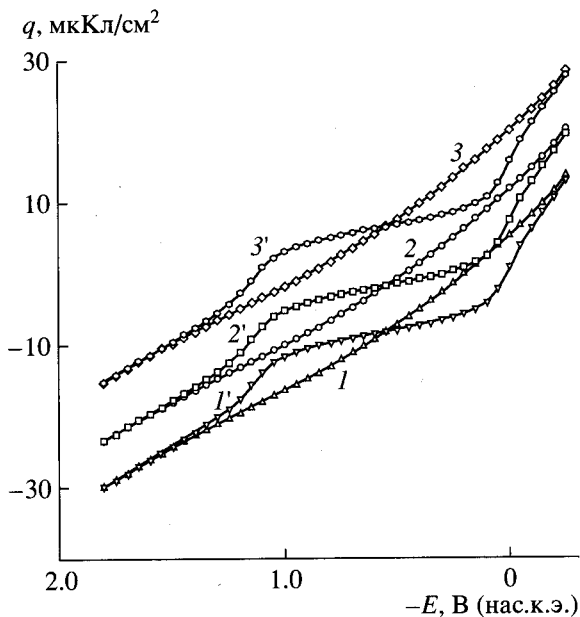


Рис. 3. Рассчитанные зависимости заряда поверхности ртути от потенциала в растворах 0.1 M NaF (1–3) и 0.1 M NaF + 0.1 M *n*-бутанол (1'–3') в предположении разных значений  $E_{q=0}$ , В: 1, 1' – -0.2; 2, 2' – -0.473 и 3, 3' – -0.9.

где  $C_i^T$  – рассчитанное значение емкости двойного слоя при заданных потенциале  $E_i$  и концентрации органического вещества в растворе, а  $C_i^E$  – соответствующее этим условиям экспериментальное значение емкости. При этом оказалось, что все параметры, кроме  $\Phi_m$  и  $E_{q=0}$ , при которых реализовывался минимум  $F$ , очень мало отличались от найденных ранее. В то же время рассчитанные  $\Phi_m$  и  $E_{q=0}$  оказались зависящими от начального приближения.

Чтобы избежать влияния на результаты расчетов погрешностей, которые содержатся в экспериментальных емкостных кривых, мы провели аналогичные расчеты с модельными кривыми. Для этого с использованием параметров, приведенных в табл. 2, мы рассчитали  $C, E$ -зависимости, которые либо в полученном виде, либо после искусственного внесения в них небольших погрешностей были использованы в качестве модельных экспериментальных данных для решения обратной задачи.

При решении обратной задачи оказалось, что, как и в случае с реальными емкостными кривыми, имеет место совпадение рассчитанных адсорбционных параметров, кроме  $\Phi_m$  и  $E_{q=0}$ , с теми, которые были использованы для расчета модельных кривых. Важным для последующих выводов явился результат, состоящий в том, что независимо от начального приближения сумма

рассчитанных величин  $\Phi_m$  и  $E_{q=0}$  оказалась постоянной величиной.

По определению

$$\Phi_m = E_m - E_{q=0}, \quad (6)$$

где  $E_m$  – потенциал максимальной адсорбции в той шкале потенциалов, в которой проводится измерение емкостных кривых. Таким образом, постоянство величины  $E_m$ , полученное на основании расчетов, указывает на то, что она является параметром адсорбции в том случае, когда отсутствует информация о потенциале нулевого заряда в фоновом электролите. При этом, очевидно, что  $\Phi_m$  и  $E_{q=0}$  при соблюдении условия (6) могут принимать различные значения.

Данный вывод хорошо иллюстрируют рис. 2–4. На рис. 2 приведены модельные  $C, E$ -кривые для

Таблица 2. Адсорбционные параметры для *n*-бутанола на границе Hg/H<sub>2</sub>O (фоновый раствор 0.1 M NaF)

Параметр	Расчет по модели с 6 параметрами [2]	Расчет по модели с 5 параметрами
$\Phi_m$ , В	-0.065	-0.064
$\ln B_m$ [л/моль]	1.91	1.92
$a_m$	1.36	1.36
$a_{m1}$ , В <sup>-1</sup>	0.17	–
$C_m$ , мкФ/см <sup>2</sup>	4.97	5.13
$A_m$ , мкДж/см <sup>2</sup>	1.45	1.43

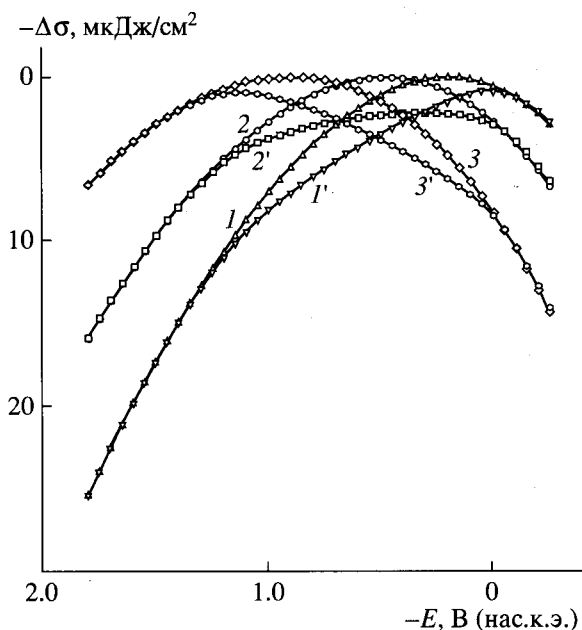


Рис. 4. Рассчитанные из данных рис. 3 электрокапиллярные кривые (обозначения те же).

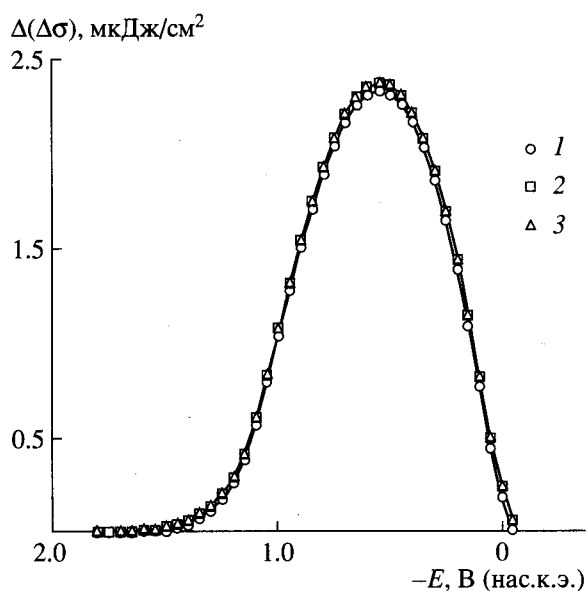


Рис. 5. Рассчитанные из данных рис. 4 зависимости снижения пограничного натяжения ртути от потенциала при адсорбции *n*-бутанола из раствора 0.1 М NaF + 0.1 М *n*-бутанол в предположении разных значений  $E_{q=0}$ , В: 1 – -0.2; 2 – -0.473; 3 – -0.9.

ртутного электрода в фоновом растворе и в растворе с добавкой 0.1 М *n*-бутанола. На рис. 3 показаны зависимости заряда от потенциала, полученные интегрированием емкостных кривых, причем в качестве  $E_{q=0}$  для фоновых электролита выбраны три разных значения: 0.2 (кривые 1, 1'), -0.473 (кривые 2, 2'); это значение соответствует истинному  $E_{q=0}$  и -0.9 (кривые 3, 3'). Как вид-

но, при разных  $E_{q=0}$  одним и тем же емкостным кривым отвечают разные кривые заряда, отличающиеся между собой сдвигом по оси зарядов. Если проинтегрировать теперь кривые заряда от потенциала, то можно получить электрокапиллярные кривые ( $\Delta\sigma, E$ -зависимости). При тех же значениях  $E_{q=0}$ , что и на рис. 3, эти зависимости приведены на рис. 4. Как видно,  $\Delta\sigma, E$ -кривые оказываются весьма сильно различающимися качественно. Однако, если, используя эти кривые, построить зависимости изменения пограничного натяжения, обусловленные адсорбцией органического вещества, то они оказываются совпадающими и не зависят от положения  $E_{q=0}$ . Это хорошо видно из рис. 5. Потенциал максимума этой зависимости как раз и отвечает потенциалу  $E_m$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы.

1. Базируясь на модели двух параллельных конденсаторов и изотерме Фрумкина, из набора экспериментальных емкостных кривых, полученных в растворе фоновых электролита и в присутствии разных концентраций органического вещества, нельзя рассчитать п.н.з. металла в фоновом электролите.

2. Потенциал максимума адсорбции органического вещества  $E_m$  в той шкале потенциалов, в которой проведены измерения емкости, является независимым параметром. Расчеты всех адсорбционных параметров системы, кроме  $\varphi_m$  (а следовательно, и адсорбционного скачка потенциала  $\varphi_N$ ), могут быть выполнены при отсутствии сведений о п.н.з. металла в фоновом электролите.

3. Разработана методика расчета коэффициентов полиномов Чебышева для аппроксимации емкостной кривой в фоновом электролите. Показано, что данные полиномы существенно более удобны, чем обычные степенные полиномы, при проведении расчетов адсорбционных параметров органических веществ из емкостных кривых.

Выражаем благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (грант № 99-03-32363а) за финансовую поддержку настоящей работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дамаскин Б.Б., Сафонов В.А., Батурина О.А. // Электрохимия. 1995. Т. 31. С. 856.
2. Дамаскин Б.Б., Сафонов В.А., Батурина О.А. // Электрохимия. 1997. Т. 33. С. 117.
3. Калиткин Н.Н. Численные методы. М.: Наука, 1978.