

НОВЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ АДсорбЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ И ВЛИЯНИИ ИХ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Б.Н.Афанасьев, Ю.П.Акулова

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический
университет), Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Afanasev.boris@mail.ru

Показано, что поверхностный слой, возникающий при адсорбции органических молекул на границе воздух – раствор или твердое тело – раствор, нельзя рассматривать как идеальный раствор. Предложен метод определения коэффициентов активности ПАВ в поверхностном слое. Показано, что этот параметр необходимо учитывать при рассмотрении влияния ПАВ на электрохимические процессы.

Введение

Систематические исследования, проведенные Антроповым, Лошкаревыми, Наурызбаевым и Розенфельдом, позволили сформулировать принципы выбора эффективных поверхностно-активных веществ (ПАВ), используемых в гальванотехнике и для защиты металла от коррозии [1,2]. В [3] была разработана теория электровосстановления катионов и анионов в присутствии ПАВ на ртутном капельном электроде. Однако, для процессов, происходящих на поверхности твердых электродов, эта теория не всегда справедлива [4].

Действие ПАВ на скорость электрохимических процессов обусловлено их адсорбцией на поверхности электродов. Обычно адсорбция ПАВ на границе раздела адсорбент – раствор описывается изотермами Генри, Лэнгмюра, Фрумкина, Бокриса - Свинкельса, Флори-Хаггинса и др., выведенными исходя из предположения, что поверхностный слой, возникающий на границе раздела двух фаз, можно рассматривать как идеальный раствор. В этом случае сумма мольных долей

$$\frac{\Gamma_{org}}{\Gamma_{org} + \Gamma_{sol}} + \frac{\Gamma_{sol}}{\Gamma_{org} + \Gamma_{sol}} = 1 \quad (1)$$

Здесь Γ_{org} и Γ_{sol} - поверхностные избытки ПАВ и растворителя в поверхностном слое.

Но, если свойства поверхностного слоя отличаются от свойств идеального раствора, то вместо мольных долей необходимо использовать активности. Сумма же активностей, как известно, не равна единице.

Как правило, энергию Гиббса адсорбции ΔG_A^o определяют из значений адсорбционной постоянной B , входящей в изотерму адсорбции

$$f(\theta) = Bc_{org} \quad (2)$$

по уравнению

$$\Delta G_A^o = -RT \ln m_{sol} B \quad (3)$$

Здесь $f(\theta)$ - некоторая функция степени заполнения поверхности θ ; m_{sol} - коэффициент, появляющийся при переходе от мольных долей к моляльности. Так как концентрация ПАВ обычно мала, то для воды, например, $m_{sol} \cong 55.5$, а для ацетонитрила $m_{sol} \cong 19$. При адсорбции вещества из газовой фазы на поверхности твердого тела величина ΔG_A^o соответствует работе, затрачиваемой для переноса одного моля ПАВ с поверхности в газовую фазу. Следовательно, ΔG_A^o характеризует энергию связи молекула ПАВ – адсорбент. При изучении адсорбции ПАВ из раствора часто [5] также предполагают, что, чем выше отрицательное значение ΔG_A^o , тем прочнее связь адсорбированной молекулы с поверхностью

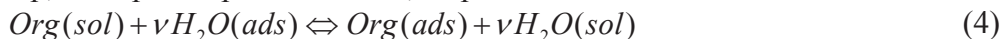
твёрдого тела. Однако, такое утверждение не является истинным. При адсорбции ПАВ из раствора процесс всегда состоит из нескольких стадий:

- выталкивание органической молекулы из раствора на границу раздела двух фаз (гидрофобный эффект);
- десорбция молекул растворителя;
- и, наконец, возникновение связи между адсорбированной молекулой и твёрдой поверхностью.

Если высокое отрицательное значение ΔG_A^o обусловлено гидрофобным эффектом, то молекулы ПАВ могут свободно перемещаться по поверхности. Если же высокое отрицательное значение ΔG_A^o обусловлено энергией связи ПАВ – адсорбент, то в этом случае адсорбированные молекулы достаточно большое время проводят на активных местах поверхности. Ясно, что влияние ПАВ на электрохимические процессы будет зависеть от того, какой из механизмов реализуется. Поэтому такие параметры как θ или ΔG_A^o не могут служить критериями выбора эффективных добавок ПАВ. При адсорбции ПАВ на границе воздух – раствор фактором, определяющим адсорбцию, является только гидрофобный эффект. Поэтому, определив физико-химические параметры, влияющие на этот процесс, можно затем перейти к рассмотрению границы раздела фаз твёрдое тело – раствор.

Адсорбция на границе воздух – раствор

Процесс адсорбции ПАВ из раствора принято рассматривать как аналог химической реакции [6]. Например, если растворитель – вода, то реакцию можно записать в виде



Символы «sol» и «ads» относятся к объёму раствора и поверхностному слою на границе раздела двух фаз, соответственно; ν - число молей растворителя, вытесняемых из поверхностного слоя при адсорбции одного моля ПАВ. Данному процессу соответствует термодинамическая изотерма адсорбции [6]

$$\exp\left(-\frac{\Delta G_T^o}{RT}\right) \frac{a_{org}}{a_{sol}^\nu} = \frac{a_{org}^{ads}}{(a_{sol}^{ads})^\nu} \quad (5)$$

где a_{org} и a_{sol} - активности ПАВ и растворителя, соответственно, в объёме раствора; a_{org}^{ads} и a_{sol}^{ads} - активности ПАВ и растворителя в поверхностном слое; ΔG_T^o - изменение энергии Гиббса адсорбции, численное значение которой зависит от выбора стандартного состояния [7].

При симметричном выборе для ПАВ и растворителя в качестве стандартного состояния выбирается чистое вещество, т.е. при $X_{org} \rightarrow 1$ $f_{org} \rightarrow 1$ и $a_{org} \rightarrow 1$, а при $X_{sol} \rightarrow 1$ $f_{sol} \rightarrow 1$ и $a_{sol} \rightarrow 1$.

Если концентрация ПАВ в объёме раствора мала, то для растворителя $a_{sol} \rightarrow 1$. Если θ мало, то и $a_{sol}^{ads} \rightarrow 1$. В этом случае изотерму адсорбции (5) следует записать в виде

$$\exp\left[-\frac{(\Delta G_{ads}^o)^s}{RT}\right] X_{org} f_{org}^\infty = X_{org}^{ads} f_{org}^{ads} \quad (6)$$

где $(\Delta G_{ads}^o)^s$ - изменение энергии Гиббса адсорбции, соответствующее симметричному выбору стандартного состояния; f_{org}^∞ и f_{org}^{ads} - коэффициенты активности ПАВ в бесконечно разбавленном растворе и в поверхностном слое, соответственно.

Выразив молярные доли через θ и проведя алгебраические преобразования, уравнение (6) можно представить как

$$\ln \theta = -\frac{\Delta G_{ads}^o}{RT} + \ln X_{org} + \ln f_{org}^\infty - \ln f_{org}^{ads} + \ln \nu \quad (7)$$

В качестве стандартного состояния можно также выбрать бесконечно разбавленные раствор и поверхностный слой. В этом случае при $X_{org} \rightarrow 0$ $\gamma_{org} \rightarrow 1$ и $a_{org} = X_{org}$, а $a_{sol} = X_{sol} = 1$ и $a_{sol}^{ads} = X_{sol}^{ads} = 1$. При таком несимметричном выборе стандартного состояния изотерма (5) переходит в уравнение

$$\exp\left(-\frac{\Delta G_A^o}{RT}\right) X_{org} = X_{org}^{ads}, \quad (8)$$

которое также после преобразования можно представить в виде

$$\ln \theta = -\frac{\Delta G_A^o}{RT} + \ln X_{org} + \ln \nu \quad (9)$$

Здесь ΔG_A^o - изменение энергии Гиббса адсорбции, соответствующее несимметричному выбору стандартного состояния. Эта величина может быть вычислена по уравнению (3). Уравнение (9) соответствует изотерме Бокриса-Свинкельса, а при $\nu = 1$ и $\theta \rightarrow 0$ уравнение (9) аналогично изотерме Генри.

Приравняв правые части уравнений (7) и (9), получим термодинамическое уравнение [8,9]

$$\Delta G_A^o = (\Delta G_{ads}^o)^s - RT \ln f_{org}^\infty + RT \ln f_{org}^{ads}, \quad (10)$$

которое позволяет вычислить коэффициенты активности ПАВ f_{org}^{ads} в поверхностном слое.

Изменение энергии Гиббса адсорбции на границе воздух – раствор $(\Delta G_A^o)^{air}$ можно определить из экспериментальных данных, используя изотерму Генри, или рассчитать по полуэмпирическим формулам, предложенным в [10].

Если ПАВ плохо растворимо, то коэффициент активности f_{org}^∞ в объеме бинарного раствора легко вычислить по известному приближенному уравнению

$$f_{org}^\infty \cong \frac{1}{X_{org}^{sat}}, \quad (11)$$

где X_{org}^{sat} - мольная доля ПАВ в насыщенном растворе.

Величину энергии Гиббса адсорбции, соответствующую симметричному выбору стандартного состояния, можно рассчитать по уравнению [11]

$$(\Delta G_{ads}^o)^s = \frac{1}{\Gamma_{org}^{max}} (\sigma_{org} - \sigma_{sol}), \quad (12)$$

где σ_{org} и σ_{sol} - поверхностное натяжение ПАВ и растворителя, соответственно; Γ_{org}^{max} - максимальное число молей органического вещества, которое может адсорбироваться на единице поверхности.

Для ПАВ, которые при комнатной температуре находятся в жидком состоянии, экспериментальные значения σ_{org} известны [12].

В [11] обобщены результаты исследования адсорбции ПАВ на границе воздух – раствор. В таблице 1 приведены физико-химические параметры адсорбции, вычисленные по уравнениям (10-12). Видно, что для всех органических молекул, за исключением раствора $\text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, коэффициент активности $f_{org}^{ads} > 1$. Это свидетельствует о положительных отклонениях от закона Рауля, следовательно, взаимодействие между однородными частицами А-А или В-В более сильное, чем между разнородными А-В. Если коэффициент активности достаточно велик, то может произойти расслаивание раствора. Так для смеси пропанол – вода $f_{org}^\infty = 13.7$, и расслаивания раствора не происходит. Для смеси бутанол –

вода $f_{org}^{\infty} = 42.5$, и при концентрации спирта больше 0.5 моль/л происходит образование двух насыщенных растворов. Аналогичная картина может наблюдаться и в поверхностном слое, состоящем из молекул ПАВ и растворителя.

В коллоидной химии принято считать [13,14], что гидрофобный эффект обусловлен только разницей между поверхностными натяжениями σ_{org} и σ_{sol} . Однако, из данных таблицы 1 видно, что эффект, связанный с коэффициентами активности, составляет примерно такую же величину. Разница между σ_{org} и σ_{sol} для ацетонитрила мала, и адсорбция ПАВ из ацетонитрильных растворов обусловлена растворимостью ПАВ, а не величиной $(\Delta G_{ads}^o)^s$.

Таблица 1 - Значения термодинамических параметров для ряда ПАВ при T=298K

ПАВ	$-(\Delta G_A^o)^{air}$, кДж/моль	$RT \ln f_{org}^{\infty}$, кДж/моль	$-(\Delta G_{ads}^o)^s$, кДж/моль	$RT \ln f_{org}^{ads}$, кДж/моль	f_{org}^{ads}
CH ₃ OH	6.5	1.7 (2.0*)	5.2	0.4	1.2
C ₂ H ₅ OH	8.7	3.0 (3.35*)	7.8	1.7	2.0
C ₃ H ₇ OH	11.5	6.2 (13.7*)	8.6	3.4	4.0
C ₄ H ₉ OH	15.0	9.3 (42.5*)	9.2	3.8	4.6
C ₅ H ₁₁ OH	17.8	12.9 (180*)	8.8	4.4	5.9
Фенол	13.4	10.3 (64*)	7.1	4.0	5.0
Анилин	12.7	12.1 (131*)	6.0	5.4	8.8
Бензиловый спирт	13.0	12.4 (148*)	6.2	7.2	18
Толуол**	16.6	22 (7100*)	5.3	11.0	84
Бензол**	14.0	21 (4800*)	5.3	10.3	65

* В скобках приведены значения f_{org}^{∞} .

** При расчете $(\Delta G_{ads}^o)^s$ использовалось значение $\Gamma_{ads}^{max} = 8 \cdot 10^{-6}$ моль/м², что соответствует вертикальной ориентации этих молекул, при которой они занимают на поверхности площадь равную $2.1 \cdot 10^{-19}$ м²/молекула

Значения f_{org}^{ads} , приведенные в таблице 1, показывают, что поверхностный слой является неидеальным раствором. Следовательно, уравнение (1) нельзя использовать при выводе изотерм адсорбции. Поэтому изотермы адсорбции Лэнгмюра, Фрумкина и др., предложенные для описания адсорбции ПАВ из растворов, следует рассматривать как полуэмпирические.

Из данных таблицы 1 следует, что для алифатических спиртов

$$(\Delta G_A^o)^{air} = const + RT \ln f_{org}^{\infty}, \quad (13),$$

где $const = -5$ кДж/моль.

Аналогичные зависимости получены и для алифатических кислот и аминов.

Согласно правилу Траубе, при увеличении длины углеводородной цепи молекулы на одну группу $-CH_2$, значение $(\Delta G_A^o)^{air}$ уменьшается на 3.1 кДж/моль. В соответствие с

уравнением (13) изменение $(\Delta G_A^o)^{air}$ полностью обусловлено изменением коэффициентов активности ПАВ в объеме раствора. Следовательно, правило Траубе является следствием из уравнения (13) и отражает изменение коэффициентов активности ПАВ при увеличении длины углеводородной цепи.

Из уравнений (13) и (10) следует, что

$$const = (\Delta G_{ads}^o)^s + RT \ln f_{org}^{ads} \quad (14)$$

Из данных таблицы 1 видно, что при увеличении углеводородной цепи длины молекулы коэффициент f_{org}^{ads} увеличивается. Но одновременно изменяется и параметр $(\Delta G_{ads}^o)^s$, что может быть обусловлено в основном изменением Γ_{org}^{max} . Для метилового спирта величина Γ_{org}^{max} , рассчитанная по уравнению (12), примерно равна $8 \cdot 10^{-6}$ моль/м², а для амилового спирта $\Gamma_{org}^{max} \approx 5 \cdot 10^{-6}$ моль/м². Значение $const$ в уравнении (13) соответствует величине $(\Delta G_A^o)^{air}$ для идеального раствора, в котором по определению размеры частиц примерно одинаковы и, следовательно, $\Gamma_{org}^{max} = \Gamma_{H_2O}^{max}$. Расчет по уравнению (12) для водных растворов при $const = -5$ кДж/моль дает в этом случае величину $\Gamma_{H_2O}^{max} \approx 10 \cdot 10^{-6}$ моль/м², что позволяет оценить среднюю площадь, которую занимают молекулы или ассоциаты воды на поверхности.

Так как поверхностный слой и объем раствора содержат одни и те же молекулы ПАВ и растворителя, то можно ожидать, что коэффициенты f_{org}^{ads} и f_{org}^{∞} связаны между собой. Используя данные, представленные в таблице 1, нами было найдено, что

$$\ln f_{org}^{\infty} \cong p_1 \ln f_{org}^{ads}, \quad (15),$$

где $p_1 = 2.1 \pm 0.1$.

Известно [15], что существующие в настоящее время экспериментальные методы не позволяют определить поверхностное натяжение для твердых веществ с достаточной точностью и в широком интервале температур. Используя уравнения (10), (12) и (15), можно рассчитать σ_{org} для ПАВ, которые при комнатных температурах находятся в твердом состоянии (таблица 2). Для гексилового спирта и анилина рассчитанные и экспериментальные значения поверхностного натяжения хорошо согласуются. Для фенола (при T=293K – переохлажденная жидкость) $\sigma = 46.9 \cdot 10^{-3}$ Н/м, что также хорошо совпадает с рассчитанной величиной.

Таблица 2 - Адсорбционные параметры поверхностно-активных веществ

ПАВ	$-\Delta G_A^o$, кДж/моль	$RT \ln f_{org}^{\infty}$, кДж/моль	$-(\Delta G_{ads}^o)^s$, кДж/моль	$\Gamma_{org}^{max} \cdot 10^6$, моль/м ²	$\sigma \cdot 10^3$, Н/м (T=298K)
Гексиловый спирт	22.8	19.8	10.6	4.8	21
Анилин	15	12.3	6.7	4.5	42
Фенол	15.4	10.3	7.1	4.5	40
Бензойная кислота	19	19.6	7.0	4.5	41
β-нафтиламин	22.5	25.2	7.5	4.5	38

Адсорбция ПАВ на границе твердое тело – раствор

Если адсорбция ПАВ происходит на поверхности металла или оксида, то необходимо учитывать изменение энергии Гиббса, связанное с взаимодействием молекул с поверхностью твердого тела. В этом случае справедливо уравнение [16]

$$\Delta G_A^o = \Delta(\Delta G_{Me-ПАВ}^o) + \frac{1}{(\Gamma_{org}^{max})'} (\sigma_{org} - \sigma_{sol}) + RT \ln(f_{org}^{ads})' - RT \ln f_{org}^{\infty}, \quad (16)$$

где $(f_{org}^{ads})'$ и $(\Gamma_{org}^{max})'$ - параметры, характеризующие адсорбцию ПАВ на металле или оксиде; $\Delta(\Delta G_{Me-ПАВ}^o)$ - составляющая энергии Гиббса адсорбции, показывающая, насколько связь адсорбированной молекулы с поверхностью твердого тела больше или меньше, чем связь ν молекул растворителя.

$$\Delta(\Delta G_{Me-ПАВ}^o) = \Delta G_{Me-ПАВ}^o - \nu \Delta G_{Me-sol}^o, \quad (17)$$

где $\Delta G_{Me-ПАВ}^o$ и ΔG_{Me-sol}^o - энергии Гиббса адсорбции, характеризующие связь адсорбент-ПАВ и адсорбент-растворитель, соответственно.

В уравнение (16) входят два параметра $\Delta(\Delta G_{Me-ПАВ}^o)$ и $(f_{org}^{ads})'$, которые нельзя определить экспериментально. Поэтому приходится предположить, что

$$(f_{org}^{ads})' \cong f_{org}^{ads} \text{ и } (\Gamma_{org}^{max})' = \Gamma_{org}^{max} \quad (18)$$

Равенства (18) выполняются в том случае, когда боковое взаимодействие между молекулами не зависит от границы раздела двух фаз. Вычитая из уравнения (16) уравнение (10) с учетом (12), получим

$$\Delta(\Delta G_A^o) = \Delta G_A^o - (\Delta G_A^o)^{air} \cong \Delta(\Delta G_{Me-ПАВ}^o) \quad (19)$$

Уравнение (19) приближенно, но оно отражает реальное взаимодействие молекул ПАВ с твердой поверхностью.

В [16] показано, что величина $\Delta(\Delta G_A^o)$ зависит от значения первого потенциала ионизации молекулы I . Зависимость $\Delta(\Delta G_{Me-ПАВ}^o)$ от I получена при п.н.з. на ртутном, висмутовом и золотом электродах. Зная потенциал ионизации органической молекулы, можно оценить величину $\Delta(\Delta G_{Me-ПАВ}^o)$.

Следовательно, при адсорбции ПАВ основными физико-химическими параметрами, характеризующими адсорбционный слой, являются θ , f_{org}^{ads} и $\Delta(\Delta G_{Me-ПАВ}^o)$. Если коэффициент активности f_{org}^{ads} мал, то можно предположить, что молекулы ПАВ и растворителя равномерно распределены по поверхности. Когда же $f_{org}^{ads} > 40$, то вероятно существует возможность образования на поверхности кластеров («островков»), состоящих из молекул ПАВ или молекул растворителя. Из уравнений (11) и (15) следует, что большие значения f_{org}^{ads} можно ожидать для малорастворимых ПАВ. С увеличением θ коэффициент f_{org}^{ads} уменьшается, но зато возрастает коэффициент активности f_{sol}^{ads} .

Известно [1,3], что на ртутном и амальгамном электродах кинетика электровосстановления ионов в присутствии хорошо растворимых ПАВ ($f_{org}^{\infty} < 40$) описывается уравнением

$$\frac{k_{\theta}}{k_0} = (1 - \theta)^{r_1} \exp(-S\theta) \quad (20)$$

В этом уравнении k_{θ} и k_0 - константы скорости электрохимической реакции в присутствии и отсутствии ПАВ; параметр $r_1 \approx 2$, а $S > 0$.

В тоже время скорость коррозии в присутствии ПАВ пропорциональна $(1 - \theta)$ (уравнение «блокировки») [2,4]. Это уравнение должно выполняться в том случае, если на

поверхности образуются «островки» из молекул ПАВ, линейные размеры которых соизмеримы с толщиной диффузионного слоя.

С учетом выше сказанного нами предложен следующий механизм влияния ПАВ на скорость коррозии металла. Органические молекулы из раствора адсорбируются на активных местах поверхности металла. Время жизни таких адсорбируемых молекул зависит от величины $\Delta(\Delta G_{Me-ПАВ}^o)$. Если $\Delta(\Delta G_{Me-ПАВ}^o)$ достаточно велика, то вокруг таких молекул успевают образоваться кластеры, состоящие из молекул ПАВ. Такой процесс возможен, если растворимость ПАВ мала, и значение $f_{org}^{\infty} > 40$. Образование больших кластеров («островков») приводит к увеличению стабильности системы (подвижность кластера, состоящего из очень большого числа молекул, меньше, чем отдельной молекулы) и, соответственно, к увеличению времени жизни молекул на поверхности металла. В результате скорости анодной реакции растворения металла и катодных реакций уменьшаются. Кластеры, состоящие из молекул воды, находятся на инертных участках поверхности (если $\theta < 1$). Для проверки этой гипотезы в [17] изучалось влияние ПАВ на скорость коррозии висмута (таблица 3). Из данных таблицы 3 видно, что наибольший ингибирующий эффект наблюдается в присутствии β -нафтола, для которого параметры f_{org}^{ads} и $\Delta(\Delta G_A^o)$ максимальны.

Таблица 3 - Параметры, характеризующие адсорбцию ПАВ на висмуте при п.н.з. и их ингибиторные свойства

ПАВ	$-\Delta G_A^o$, кДж/моль	f_{org}^{ads}	$-\Delta(\Delta G_A^o)$, кДж/моль	$(\gamma^{инг})^*$
β -нафтол	34.6	84	11.6	7.5
Бензойная кислота	24.6	40	5.6	3.5
Гексиловый спирт	21.8	37	1.0	2.0

$\gamma^{инг}$ - коэффициент ингибирования скорости коррозии свинца

В последние десятилетия возрос интерес к исследованию комплексов переходных металлов с основаниями Шиффа. Эти комплексы способны образовывать на поверхности электрода полимерные пленки [18]. Кроме того, они находят применение в электрокатализе и в качестве ингибиторов коррозии [19]. Полимерные пленки этих комплексов используются для молекулярной модификации углеродных материалов с целью создания гидридных суперконденсаторов. Свойства полимерных пленок зависят от природы металла, на котором происходит полимеризация, природы металла, входящего в состав мономера, и от природы растворителя. Все это дает основания предположить, что свойства этих композитов во многом определяются строением поверхностного слоя, возникающего при адсорбции мономеров. В последние годы нами была изучена адсорбция ряда комплексов металлов с основаниями Шиффа на графитовых электродах из ацетонитрильных растворов [20-23]. Если мономер плохо растворим (значение f_{org}^{ads} велико), то при высоких θ на поверхности графита образуются небольшие кластеры, состоящие из молекул ацетонитрила. Они являются основаниями пор, заполненных ацетонитрилом, через которые к поверхности графита могут доставляться анионы. Стадия доставки анионов часто является лимитирующей, определяющей электропроводность полимерной пленки. Кластеры, состоящие из молекул мономеров, являются основаниями (фундаментом), на котором строится полимерная пленка за счет окисления мономера. Это приводит к образованию глобул на поверхности графита. Исходя из данной модели, можно ожидать, что, чем меньше растворимость мономера, тем получается более плотная пленка полимера, и тем меньше ее электропроводность.

Полученные в [20-23] экспериментальные данные подтверждают эту модель, однако, их еще недостаточно, чтобы сделать окончательные выводы о влиянии коэффициента активности f_{org}^{∞} (растворимости) на структуру и электронные свойства полимерных пленок.

Заключение

Поверхностный слой, возникающий на границе двух фаз при адсорбции ПАВ, рассматривается как отдельная фаза. Показано, что сложившиеся в литературе представления об адсорбции ПАВ требуют пересмотра. А именно: поверхностный слой, возникающий при адсорбции ПАВ из раствора, нельзя считать идеальным раствором. Следовательно, изотермы адсорбции Лэнгмюра, Фрумкина и др. следует рассматривать как полуэмпирические.

Значение энергии Гиббса адсорбции ΔG_A^o зависит не только от величины поверхностного натяжения ПАВ и растворителя, как обычно считается, но и от коэффициентов активности ПАВ в объеме раствора и в поверхностном слое.

Выполнение правила Траубе связано с изменением коэффициентов активности ПАВ в объеме раствора.

Предложен метод оценки поверхностного натяжения веществ, которые при комнатных температурах находятся в твердом состоянии.

При высоких значениях коэффициентов активности ПАВ в поверхностном слое возможно образование «островков», состоящих преимущественно из молекул ПАВ или молекул растворителя. В этом случае уже нельзя считать, что молекулы ПАВ и растворителя равномерно распределены по всей поверхности.

Предложен приближенный метод расчета энергии Гиббса адсорбции $\Delta(\Delta G_{Me-ПАВ}^o)$, показывающей, насколько связь адсорбированной молекулы ПАВ с поверхностью твердого тела больше или меньше, чем связь ν молекул растворителя.

Высказана гипотеза, что ПАВ может являться высокоэффективным ингибитором коррозии только в том случае, если параметры f_{org}^{ads} и $|\Delta(\Delta G_{Me-ПАВ}^o)|$ достаточно велики.

Показано наличие корреляции между строением поверхностного слоя, возникающего при адсорбции мономеров, и структурой и свойствами образующейся на поверхности электрода полимерной пленки.

Литература

1. Лукомский Ю.А., Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии: учебник. – Долгопрудный: Изд.дом «Интеллект», 2008. – 424с.
2. Розенфельд И.А. Ингибиторы коррозии. – М.: Химия, 1977. – 350с.
3. Afanasyev B.N., Akulova Yu.P. // Models in Chemistry. –1994. - V.131. – N5. - P.681-695.
4. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии. – Л.: Химия, 1986. – 141с.
5. Куприн В.П., Щербаков А.Г. Адсорбция органических соединений на твердой поверхности. – Киев: Наукова думка, 1966. – 160с.
6. Bockris J.O.M., Swenkels D.A. // J. Electrochem. Soc. – 1964. - V.111. – P.737-746.
7. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. - СПб.: Химия, 1992. – 280с.
8. Афанасьев Б.Н., Александрова Е.А. // Ж. физической химии. – 2004. – Т.78. - N5. – С.1130-1135.
9. Nikitas P., Pappa Louisi A. //J. Phys. Chem. – 1990. V.94. – P.361.
10. Афанасьев Б.Н., Акулова Ю.П., Еронько О.Н. // Электрохимия. – 1995. – Т.31. – N7. – С.1049-1056.
11. Афанасьев Б.Н., Акулова Ю.П., Положенцева Ю.А. Факторы, определяющие адсорбцию мономеров (оснований Шиффа) из ацетонитрильных растворов на границе воздух/раствор и терморасширенный графит/раствор.// Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции (коллективная монография)/Под ред. О.И. Койфмана и М.В. Улитина: ГОУ ВПО Иван.гос.хим.-технол.ун-т.-Иваново, 2009. – С.64-84.А
12. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – 11-е изд., испр. и перераб. – М.ООО «ТИД «Аз-book», 2009. – 240с.

13. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: учебник. – 4-е изд., испр. и доп. – СПб.; М.; Краснодар: Лань, 2010. – 411с.
14. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник. – 4-е изд. – М.: Альянс, 2009. – 463 с
15. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности: учебник-монография. - Долгопрудный: Изд.дом «Интеллект», 2008. – 568с.
16. Afanasyev B.N., Akulova Yu.P., Kotlyar M.M. // Solid State Electrochem. – 1997. – V.1. – P. 68-73.
17. Афанасьев Б.Н., Акулова Ю.П., Положенцева Ю.А. // Защита металлов. – 2008. – Т.44. – N2. – С.146-152.
18. Audebert P., in: S.G. Pandalai (Ed). Trends in Electrochemistry. Trivandrum. India. – 1994. – V.3. – P. 459-510.
19. Bedioui F., Devynek J., Bied-Charreton C. // J. Mol. Cat. A. – 1996. – V.113. – P.3-11.
20. Афанасьев Б.Н., Александрова Е.А., Акулова Ю.П., Логвинов С.А. // Ж. прикл. Химии. – 2004. – Т.77 – N10 – С.1643-1646.
21. Афанасьев Б.Н., Положенцева Ю.А., Тимонов А.М. // Ж. прикл. Химии. – 2010. – Т.84. – N12. – С.2347-2352.
22. Афанасьев Б.Н., Положенцева Ю.А., Тимонов А.М. // Ж. прикл. Химии. – 2011. – Т.85. – N8. – С.1276-1281.
23. Афанасьев Б.Н., Положенцева Ю.А., Тимонов А.М. // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2010. – N9(35). - С.8-11.

ОРГАНИКАЛЫҚ МОЛЕКУЛАЛАРДЫҢ АДСОРБЦИЯСЫ МЕН ОЛАРДЫҢ ЭЛЕКТРХИМИЯЛЫҚ ҮДЕРІСТЕРГЕ ӘСЕРІ ТУРАЛЫ ЖАҢА КӨЗҚАРАСТАР

Б.Н.Афанасьев, Ю.П.Акулова

Ерітінді - ауа немесе қатты дене – ерітінді шекарасындағы органикалық молекулалардың адсорбциясының нәтижесінде түзілетін беттік қабатты идеал ерітінді ретінде қарастыруға болмайтыны көрсетілді. Беттік қабаттағы БАЗдың активтілік коэффициентін анықтау әдісі ұсынылды. Электрхимиялық үдерістерге БАЗ әсерін бағалағанда осы параметрді ескеру қажеттілігі көрсетілді.

SOME NEW IDEAS ABOUT THE ADSORPTION OF ORGANIC MOLECULES AND ABOUT THEIR INFLUENCE ON THE ELECTROCHEMICAL PROCESSES

B.N.Afanasyev, Yu.P.Akulova

It is shown that the surface layer that occurs during the adsorption of organic molecules at the air – solution and solid – solution interfaces cannot be regarded as an ideal solution. It is proposed the method for determining the activity coefficients of surfactants in the surface layer. It is shown that this parameter should be taken into account when considering the effect of surfactants on the electrochemical processes.