УДК 541.13

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ИЗОТЕРМЫ ФРУМКИНА ПРИ АДСОРБЦИИ ИОДИДА ТЕТРАЭТИЛАММОНИЯ НА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КАДМИЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

© 2001 В.В.Джелали*, В.И.Рубцов, В.И.Ларин

Методом измерения дифференциальной емкости исследована адсорбция иодида тетраэтиламмония в системе: $Cd/Na_2SO_4-0.05\,M$, $[(C_2H_5)_4N]I-x\,M$. В качестве модели ДЭС использована модель двух параллельных конденсаторов. Из экспериментальных данных рассчитаны зависимости заряда, поверхностного избытка, степени заполнения, и вторичным интегрирования $q-\varphi$ кривых с точностью до постоянной, поверхностное натяжение в зависимости от потенциала. Параметры модели принимают при этом следующие значения: потенциал нулевого заряда $\varphi=-1.000\pm0.003$ В; максимальный адсорбционный сдвиг потенциала φ_N =0.200 ± 0.003 В, предельная дифференциальная емкость при θ =1 C' =0.103 Ф·м$^{-2}$. Показано, что адсорбция иодида тетраэтиламмония на указанной границе описывается изотермой Фрумкина. Параметры изотермы имеют следующие значения: аттракционная постоянная $a=-0.92\pm0.05$, предельный поверхностный избыток $\Gamma_{max}=(6.13\pm0.18)\cdot10^{-6}$ моль·м$^{-2}$, площадь на один катион адсорбата S_o =2.71·10^{-19} м^2, константа адсорбционного равновесия B_0 =1.37 м^3·моль$^{-1}$, стандартная энергия Гиббса адсорбции $\Delta\bar{G}_A^0=-27.4\pm0.8$ кДж·моль$^{-1}$.

В развитие сформулированных представлений о механизме разряд – кристаллизация на кадмиевом электроде [1] представляло интерес выяснить непосредственное влияние поверхностно-активных органических веществ (ПАОВ) на состояние межфазной границы. С этой целью для исследования была выбрана вышеуказанная система, обладающая достаточно высокой экспериментальной воспроизводимостью. В работе [2] показано, что если катодные и анодные адсорбционно-десорбционные максимумы в присутствии ПАОВ не расщепляются, то потенциалы нулевого заряда для различных монокристаллических граней металла достаточно близки между собой. Именно такое поведение экспериментальных зависимостей $C-\varphi$ наблюдается для поликристаллического кадмиевого электрода и, следовательно, поверхность его достаточно энергетически однородна [3].

Экспериментальная часть

В качестве рабочего электрода использовали торец Cd поликристаллического стержня марки ОСЧ, запрессованного во фторопласт. Рабочая поверхность электрода была параллельна плоскости электролита. Для получения зеркальной поверхности с максимально высокой степенью чистоты применяли химическое полирование [4]. Для приготовления растворов использовали бидистилят. Неорганические и органические соли марки ХЧ подвергали двойной перекристаллизации. Конструкция электродов и ячейки, подготовка растворов и реактивов соответствовали требованиям, предъявляемым для импедансных измерений [1]. Измерения $C-\varphi$ зависимостей производили при помощи моста Р–5021 при частоте 210 Гц. Опыты проводили при температуре 293± 0.5 К в растворах, деаэрированных He ОСЧ. Перед измерениями рабочий электрод поляризовали в том же растворе в течение 1 часа при $\varphi=-2.000\pm0.003$ В. Потенциалы на графиках приведены относительно н.в.э. (φ – шкала) и относительно потенциала нулевого заряда кадмия (φ_0 – шкала).

Для Cd электрода в слабо концентрированных ($c<0.05M$) инактивных фоновых растворах 1-2 зарядных солей (рис.1а) потенциал нулевого заряда равен –1.000 В [5]. Зави-

* *Украинский Государственный научно-исследовательский углехимический институт, Украина, 61023, Харьков, ул. Веснина, 7.*

симость дифференциальной емкости от потенциала, измеренная для системы Cd/Na_2SO_4 –0.05М, $[(C_2H_5)_4N]I-xM$, приведена на рис.1б. Измерения дифференциальной емкости для указанной системы в фоновом растворе и при наращивании концентрации тетрааммоний иодида (ТЭАИ) проводили до потенциала –0.74, чтобы избежать необратимых изменений межфазной границы Cd/Na_2SO_4 –0.05М, $[(C_2H_5)_4N]I-xM$, которое приводит к потере термодинамической обратимости и воспроизводимости экспериментальных данных. При увеличении концентрации ПАОВ типа ТЭАИ область поляризуемости, а, следовательно, и термодинамической обратимости рассматриваемой границы расширяется. Вследствие этого возможны измерения дифференциальной емкости до более положительных значений потенциала, чем в растворе фона – рис.1б, кривая 11. Как видно, на этой кривой развивается анодный адсорбционно-десорбционный максимум дифференциальной емкости, предельное значение которого на нем не показано. При переход в анодную область поляризаций, наблюдается новый рост емкости, обусловленный фарадеевскими процессами разряда – кристаллизации кадмия [1].

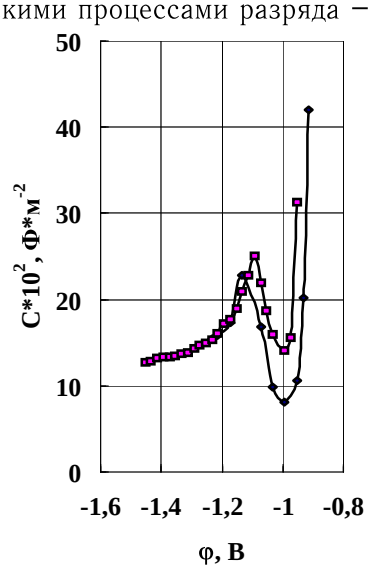

Рис.1а. Зависимость дифференциальной емкости межфазной границы Cd/Na_2SO_4-xM от потенциала: 1 – 0.005 М; 2 – 0.0005 М.

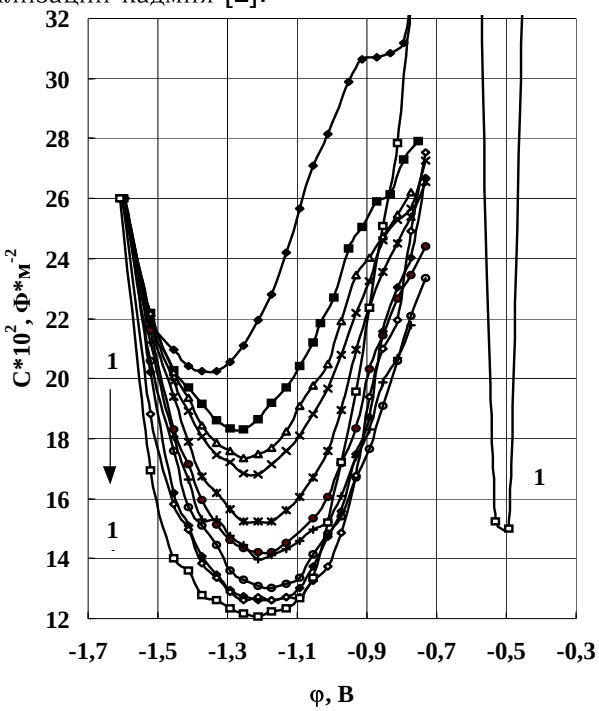

Рис.1б. Зависимость дифференциальной емкости от потенциала для системы Cd/Na_2SO_4 – 0.05М, $[(C_2H_5)_4N]I-xM$, где 1 – 0; 2 – $2.0\cdot10^{-5}$; 3 – $6.0\cdot10^{-5}$; 4 – $1.0\cdot10^{-4}$; 5 – $3.0\cdot10^{-4}$; 6 – $5.0\cdot10^{-4}$; 7 – $5.0\cdot10^{-4}$; 8 – $7.0\cdot10^{-4}$; 9 –$1.3\cdot10^{-3}$; 10 – $1.7\cdot10^{-3}$

Теоретический анализ экспериментальных данных и их обсуждение

Заряд двойного электрического слоя (ДЭС) рассчитывали интегрированием экспериментальной $C-\varphi$ зависимости, измеренной в фоновом растворе, согласно уравнению, связывающему заряд с дифференциальной емкостью:

$$q_0 = q_{0,пнз} + \int_{\varphi_{пнз}}^{\varphi} C d\varphi , \qquad (1)$$

где q_0 – заряд в фоновом растворе; $q_{0,пнз}$ – заряд при потенциале нулевого заряда $\varphi_{пнз}$. Константа интегрирования $q_{0,пнз}$ при п.н.з. равна 0. Интегрирование $C-\varphi$ зависимости производили, используя сплайн аппроксимацию (с автоматическим выбором шага интегрирования) до максимально измеренных катодных и анодных потенциалов. В координатах $-q-\varphi_0$ в фоне получили линию $-q_0-\varphi_0$ с меняющимся наклоном (рис.2а., кривая 1).

Изменение наклона этой кривой по мере изменения потенциала обусловлено перестройкой ДЭС и связано с тем, что при переходе от отрицательных зарядов поверхности кадмиевого электрода к положительным внутреннюю плоскость Гельмгольца формируют сначала однозарядные катионы Na^+, а затем двухзарядные анионы SO_4^{2-}. При максимальном катодном потенциале, где все измеренные $C-\varphi$ зависимости в присутствии высокомолекулярных ПАОВ сливаются, определяли максимальный отрицательный заряд на свободной поверхности. В этом случае степень заполнения θ поверхности кадмиевого электрода адсорбированными продуктами равна нулю. На ртутном электроде [6] можно получить слияние кривых емкости в фоне и емкостей измеренных с добавками ПАОВ как в области отрицательных, так и положительных зарядов. Для $C-\varphi$ зависимостей это имеет место в многих фоновых растворов, таких как KF, $NaClO_4$, Na_2SO_4. Такое явление весьма редко встречается на металлических твердых электродов и характерно для металлов с высокой поляризуемостью – большой двойнослойной областью (Bi, Pb, Sn, Zn).

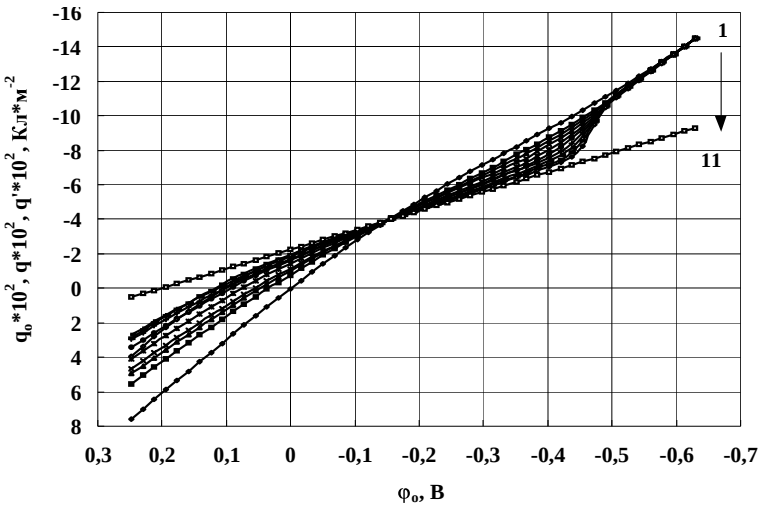

Рис.2а. Экспериментальные зависимости $q_0-\varphi_0$ (1), $q-\varphi_0$ (2÷10), $q'-\varphi_0$ (11) для межфазной границы Cd/Na_2SO_4 – 0.05М $[(C_2H_5)_4N]I$ – x М где: 1 – 0; 2 – $2.0\cdot10^{-5}$; 3 – $6.0\cdot10^{-5}$; 4 – $1.0\cdot10^{-4}$; 5 – $3.0\cdot10^{-4}$; 6 – $5.0\cdot10^{-4}$; 7 – $7.0\cdot10^{-4}$; 8 – $1.3\cdot10^{-3}$; 9 – $1.7\cdot10^{-3}$; 10 – $2.6\cdot10^{-3}$; 11 – ∞.

Измеренные $C-\varphi$ зависимости имеют минимумы, отвечающие максимальной адсорбции. Из экспериментальных данных определяли потенциал максимальной адсорбции φ_{max}. Из зависимости $1/C-1/c$, где c – молярная концентрация ПАОВ, при экстраполяции на $1/c\to0$ определяли емкость C'^* (0.112 Ф·м$^{-2}$) при предельном заполнении (θ=1) поверхности металлического электрода ПАОВ. Заряд q' при предельном заполнении рассчитывали по уравнению:

$$q' = q_{\varphi_{max}} + \int_{\varphi_{max}}^{\varphi} C'^* d\varphi \qquad (2)$$

где $q_{\varphi_{max}}$ – заряд ДЭС при потенциале максимальной адсорбции, q' – текущее значение заряда при предельном заполнении. Поскольку, как известно [6], кривые $-q_0-\varphi_0$ и $-q'-\varphi_0$ при потенциале максимальной адсорбции пересекаются, то и заряды ДЭС в фоне и при предельном заполнении совпадают. Интегрирование $C-\varphi$ кривых в присутствии ПАОВ осуществляли первый раз, используя в качестве константы интегрирования заряд при полной десорбции ПАОВ, и второй раз, используя в качестве константы интегрирования заряд при потенциале максимальной адсорбции. При потенциалах адсорбционно-

десорбционных пиков согласно [7] $\theta = 0.5$. Значения q при потенциалах адсорбционно-десорбционных максимумов, в соответствии с [6] рассчитывали из уравнения:

$$q = q_0(1-\theta) + q'\theta \ , \qquad (3)$$

где заряды q_0 и q' найдены интегрированием из экспериментальных данных (рис.2а). Отсюда найдены значения θ при $c = const$ для всех имеющихся концентраций адсорбата (рис.2б).

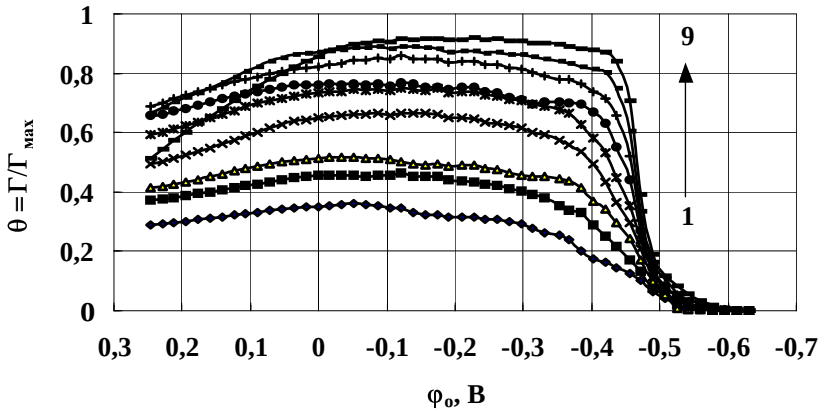

Рис.2б. Зависимость истинной степени заполнения от потенциала для межфазной границы Cd/Na_2SO_4 $-0.05M$, $[(C_2H_5)_4N]I - xM$, где 1 – $2.0\cdot10^{-5}$; 2 – $6.0\cdot10^{-5}$; 3 –$1.0\cdot10^{-4}$; 4 – $3.0\cdot10^{-4}$; 5 – $5.0\cdot10^{-4}$; 6 – $7.0\cdot10^{-4}$; 7 –$1.3\cdot10^{-3}$; 8 – $1.7\cdot10^{-3}$; 9 – $2.6\cdot10^{-3}$.

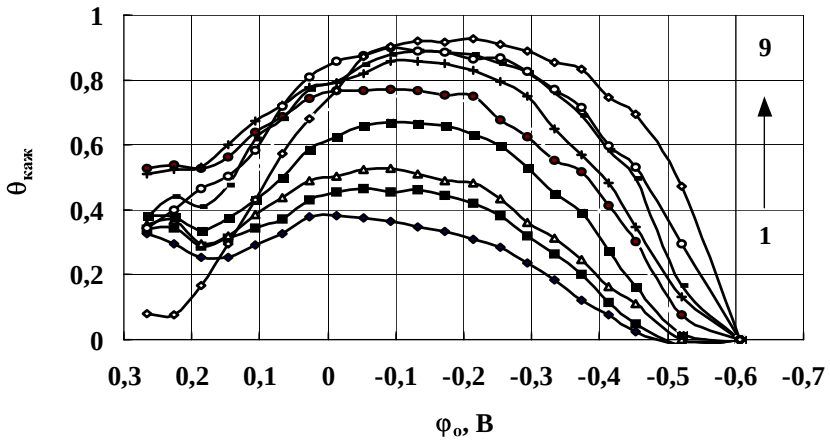

Рис.2в. Зависимость кажущейся степени заполнения Cd электрода от потенциала отсчитанного от потенциала нулевого заряда при различных концентрациях $[(C_2H_5)_4N]I$, моль/л: 1 – $2.0\cdot10^{-5}$; 2 –$6.0\cdot10^{-5}$; 3 –$1.0\cdot10^{-4}$; 4 – $3.0\cdot10^{-4}$; 5 – $5.0\cdot10^{-4}$; 6 – $7.0\cdot10^{-4}$; 7 –$1.3\cdot10^{-3}$; 8 – $1.7\cdot10^{-3}$; 9 – $2.6\cdot10^{-3}$.

Для рассматриваемой системы выполняется изотерма Дамаскина [8]:

$$K\frac{N}{1-N} = \frac{\theta}{1-\theta}e^{-2a(\theta-N)} \qquad (4)$$

переходящая при $\theta \gg N$ и $N \ll 1$ в изотерму Фрумкина [7]:

$$Bc_A = \frac{\theta}{1-\theta}e^{-2a\theta} \qquad (5)$$

где θ – степень заполнения поверхности кадмиевого электрода адсорбатом, которая может быть выражена через поверхностный избыток Γ ($\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{мах}}$); c_A – молярная концен-

трация адсорбата в объеме раствора, N – мольная доля адсорбата, a – параметр, отражающий изменение суммарного межмолекулярного взаимодействия при переходе из объема в поверхностный слой [7], K и B – константы адсорбционного взаимодействия адсорбата с электродом ($K = 1000B/M_0$, M_0 – молярная масса растворителя). Для двухкомпонентной системы вода – малые добавки ПАОВ, как в рассматриваемом нами случае, можно использовать для расчетов изотерму Фрумкина (5).

При $\varphi_{\max}$ находили изотерму адсорбции ПАОВ $\theta - c/c_{\theta=0,5}$ (рис.3а). Для этого, используя уравнение

$$\theta_{каж} = \frac{C_0 - C}{C_0 - C'^*}, \tag{6}$$

рассчитывали степень заполнения ПАОВ поверхности Cd электрода, а также зависимость $\theta_{каж} - \varphi_0$, показанную на рис.2в. Уравнение (6) справедливо в области потенциалов максимальной адсорбции. Между экспериментальной изотермой адсорбции и расчетной изотермой Фрумкина (рис.3а) наблюдается хорошее согласие.

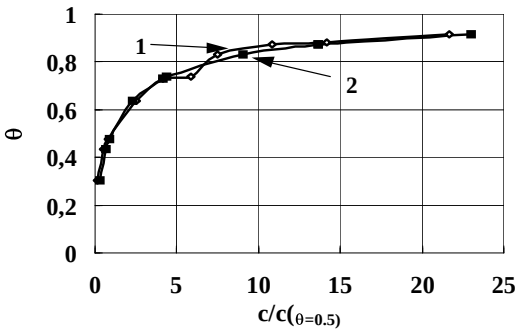

Рис.3а. Экспериментальная изотерма адсорбции (1) и расчетная изотерма Фрумкина (2) при потенциале максимальной адсорбции.

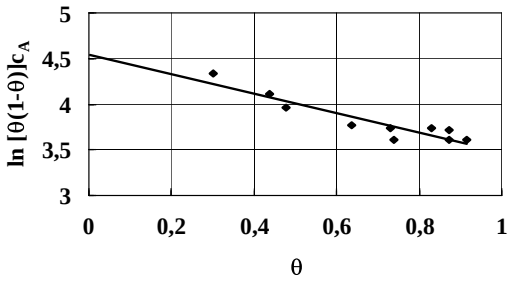

Рис.3б. Определение константы B адсорбционного взаимодействия адсорбата с электродом и атракционной постоянной a при $\varphi_{мах}$ для изотермы Фрумкина.

Аттракционную постоянную a при потенциале максимальной адсорбции определяли двумя методами. В первом случае из приведенной изотермы, не содержащей постоянной B

$$y = \frac{c}{c_{\theta=0.5}} = \frac{\theta}{1-\theta}\left[a(1-2\theta)\right] \tag{7}$$

рассчитывали a при различных концентрациях ПАОВ, а полученные значения аттракционной постоянной затем усредняли и использовали для дальнейших расчетов. По второму методу исходили из уравнения изотермы (5), строя зависимость в координатах $\ln\left[\theta/(1-\theta)c_A\right] - \theta$ [9]. Начальная ордината полученной прямой равна $\ln B$. Тангенс угла наклона соответственно равен 2α (рис.3б). Значение аттракционной постоянной a оказалось отрицательным и равным -0.925 ± 0.05, что указывает на значительное межмолекулярное отталкивание в адсорбционном слое. Аналогичные, отрицательные значения аттракционных постоянных полученных при адсорбции катионов $\left[(CH_3)_4N\right]^+$, $\left[(C_2H_5)_3HN\right]^+$, и пиридиния на ртутном электроде [7,10] согласуются с полученной нами величиной и знаком аттракционной постоянной.

Частным случаем изотермы Фрумкина в области средних заполнений поверхности адсорбатом ($0.2 \le \theta \le 0.8$) является изотерма Темкина, которая в координатах $\theta - \lg c/c_{(\theta=0.5)}$ дает прямую линию. Действительно, откладывая θ от логарифма приве-

денной координаты y, мы получили такие экспериментальную и расчетную зависимости (рис. 3 в).

Так как константа адсорбционного равновесия для рассматриваемого случая задана уравнением (8) [11]

$$\ln B = \ln B_0 - \frac{\int\limits_{\varphi_0^*}^{\varphi_0}\int\limits_{\varphi_0^*}^{\varphi_0} C_0 d\varphi_0 + C'^{*}\varphi\left(\varphi_N - \frac{\varphi}{2}\right)}{RT\Gamma_{мах}}, \quad (8)$$

то при $\varphi = \varphi_{\max}$ значение производной $\frac{d\ln B(\varphi)}{d\varphi}$ равно нулю. Величину предельного адсорбционного скачка φ_N находили по уравнению:

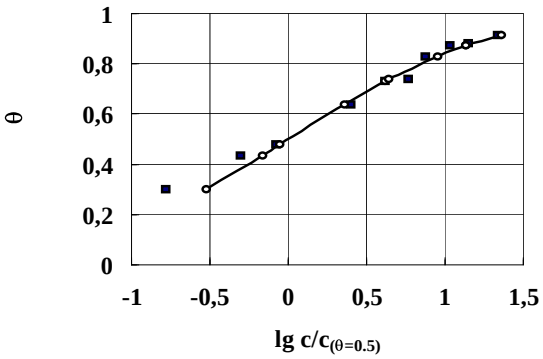

Рис.3в. Экспериментальная (квадратики) и расчетная (линия с кружочками) изотермы Темкина при потенциале максимальной адсорбции.

$$\varphi_N = -\varphi_{\max}\left(\frac{K_0}{C'^{*}} - 1\right) \quad (9)$$

где K_0 – интегральная емкость при потенциале максимальной адсорбции.

Электрокапиллярные σ, φ_0 кривые рассчитывали (рис.4.а) из уравнения Липмана путем двойного интегрирования экспериментальных $C-\varphi_0$ зависимостей:

$$\sigma = \sigma_0^* - \int\limits_{\varphi_0^*}^{\varphi_0} q d\varphi_0 = \sigma_0^* - \int\limits_{\varphi_0^*}^{\varphi_0}\int\limits_{\varphi_0^*}^{\varphi_0} C d\varphi_0, \quad (10)$$

где σ – поверхностное натяжение, с точностью до постоянной интегрирования. Из уравнения состояния поверхностного слоя, введенного Фрумкиным [7]

$$\sigma = \sigma_0 + A\left[\ln(1-\theta) + a\theta^2\right], \quad (11)$$

где $A = RT\Gamma_{\max}$, σ_0 – значение σ в растворе фон при заданном потенциале, рассчитывали максимальный поверхностный избыток $\Gamma_{\max}$, так как все остальные параметры входящие в него были уже определены выше. Таким образом, $\Gamma_{\max}$, найденный из электрокапиллярных кривых, равен $(6.13 \pm 0.18)\cdot 10^{-6}$ моль·м$^{-2}$. Следовательно, на один катион $[(C_2H_5)_4N]^+$, при предельном заполнении поверхности кадмиевого электрода адсорбатом, приходится площадь в $2.71\cdot 10^{-19}$ м^2, или площадка радиусом $5.2\cdot 10^{-10}$ м. Из уравнения (8) рассчитана константа адсорбционного равновесия $B_0 = 1.37$ м$^3\cdot$моль$^{-1}$. Стандартная свободная энергия адсорбции, рассчитанная как в [6], равна $\Delta\bar{G}_A^0 = -27.4 \pm 0.8$ кДж$\cdot$моль$^{-1}$ и указывает на замедленность стадии адсорбции образования конденсированного адсорбционного слоя. Адмитансные $\mathrm{Im}Y/\omega - \mathrm{Re}Y/\omega$ спектры, рассчитанные из импедансных спектров, измеренных при $\varphi = -1.250\,B$, также указывают на кинетический контроль стадии адсорбции, так как величина угла δ составляет 0–7° [13 – 17].

Согласно модели двух параллельных конденсаторов, при независящей от потенциала аттракционной постоянной, дифференциальная емкость ДЭС задается уравнением

$$C = C_0(1-\theta) + C'\theta + \frac{\left[q_0 + C'(\varphi_N - \varphi)\right]^2}{RT\Gamma_{мах}}\cdot\frac{\theta(1-\theta)}{1-2a\theta(1-\theta)} \quad (12)$$

Рассчитанные по нему $C-\varphi$ зависимости показаны на рис.4б. Сравнение их с экспериментальными данными при отрицательных зарядах поверхности кадмиевого электрода

(рис.1б) указывает на их высокую количественную согласованность. При этом необходимо отметить, что при малых концентрациях адсорбата в области адсорбционно-десорбционных максимумов не выполняется условие $\theta = 0.5$, требуемое процедурой расчета, описанной в работе [7], так как степень заполнения поверхности при всех потенциалах оказывается ниже 0.5, и, следовательно, е? применение ведет к искажению расчетных характеристик. Различия между экспериментальными и расчетными данными в определенной мере связанны также с тем, что на экспериментальных $C-\varphi$ зависимостях не наблюдается явно выраженных адсорбционно-десорбционных максимумов, и соответствующие им потенциалы мы определяли с небольшой точностью из $\theta_{кажс} - \varphi_o$ кривых (рис.2в). Не смотря на это, при отрицательных зарядах поверхности, третий член в уравнении (12) составляет 2-5% от величины суммарной дифференциальной емкости и не приводит к существенному искажению результатов расчета.

В литературе показано [18], что адсорбция тиамина сопровождается образованием двумерной конденсированной пленки на базисной грани (0001) монокристалла кадмия. При адсорбции ТЭАИ на поликристаллическом кадмиевом электроде значение предельной дифференциальной емкости C' рассчитанное из экстраполяции на бесконечную частоту низкочастотного участка адмитансного спектра ($\varphi = -1.250$ В) обусловленного диффузионной кинетикой и полученного при максимальной концентрации адсорбата, равно 0.103 ± 0.003 Ф·м$^{-2}$ и совпадает со значением ее (0.104 Ф·м$^{-2}$) при наличии на нем двумерной конденсированной пленки тиамина. Это дает основание сделать вывод, что при высоких концентрациях ТЭАИ на поверхности кадмиевого электрода образуется двумерная конденсированная мембрана с нанопорами (рис.4в). На это так же указывает и скачек в значениях θ при незначительном изменении φ в области адсорбционно-десорбционных катодных потенциалов при высоких концентрациях ТЭАИ (рис.2б). Такие изменения θ характерны только для систем, в которых имеется фазовый переход (или состояние близкое к нему), обусловленный образованием двумерной мономолекулярной конденсированной пленки

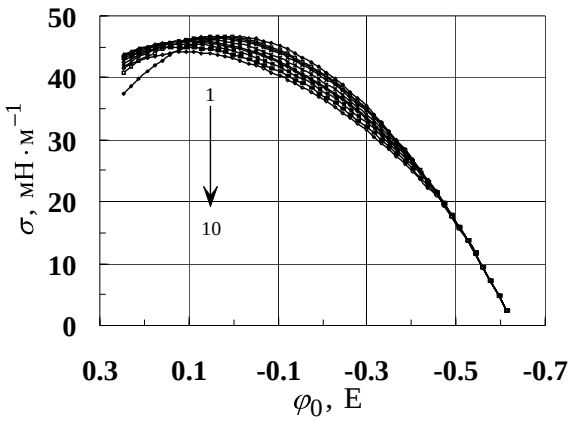

Рис.4а. Расчетная зависимость поверхностного натяжения от потенциала для системы $Cd/Na_2SO_4 - 0.05$ М, $[(C_2H_5)_4N]I - x$ М, где 1 – 0; 2 – $2.0 \cdot 10^{-5}$; 3 – $6.0 \cdot 10^{-5}$; 4 – $1.0 \cdot 10^{-4}$; 5 – $3.0 \cdot 10^{-4}$; 6 – $5.0 \cdot 10^{-4}$; 7 – $7.0 \cdot 10^{-4}$; 8 – $1.3 \cdot 10^{-3}$; 9 – $1.7 \cdot 10^{-3}$; 10 – $2.6 \cdot 10^{-3}$.

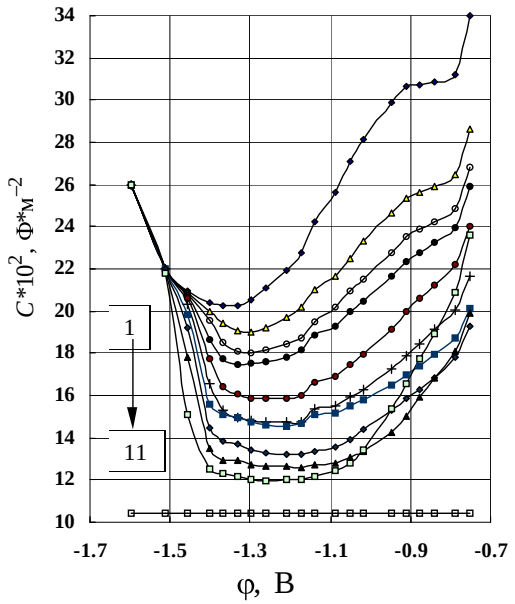

Рис.4б. Дифференциальные емкости, рассчитанные из модели двух параллельных конденсаторов для системы $Cd/Na_2SO_4 - 0.05$ М, $[(C_2H_5)_4N]I - x$ М, где 1 – 0; 2 – $2.0 \cdot 10^{-5}$; 3 – $6.0 \cdot 10^{-5}$; 4 – $1.0 \cdot 10^{-4}$; 5 – $3.0 \cdot 10^{-4}$; 6 – $5.0 \cdot 10^{-4}$; 7 – $5.0 \cdot 10^{-4}$; 8 – $7.0 \cdot 10^{-4}$; 9 – $1.7 \cdot 10^{-3}$; 10 – $2.6 \cdot 10^{-3}$; 11 – емкость при полном заполнении поверхности электрода адсорбатом. Прямая 11 соответствует образованию двумерной конденсированной фазы адсорбата по нашим данным и данным работы [18] .

($a \geq 2$) или мембраны с нанопорами ($a \to 2$) (рис.4в). Следовательно, при наращивании длины углеводородных заместителей в молекулах подобного класса этот эффект будет нарастать. Так как ТЭАИ эффективно уменьшает растворение кадмиевого электрода, то, по-видимому, всю группу веществ, образующих на металлах двумерные конденсированные пленки или мембраны с нанопорами можно отнести к эффективным ингибиторам коррозии [12, 18].

Из сопоставления экспериментальных и расчетных $C-\varphi$ кривых следует, что при положительных зарядах поверхности кадмиевого электрода расчетные значения дифференциальной емкости занижены, так как в этой модели не учитывается вклад дополнительной адсорбционной псевдоемкости I^- иона. Поэтому для адекватного описания в этой области зарядов совместной адсорбции анионов и катионов ТЭАИ необходимо перейти к модифицированной модели соадсорбции ионов и органических молекул [12] или к модели Алексеева – Попова – Колотыркина (АПК) [19]. Модель АПК не применялась для расчетов параметров адсорбции ионных ПАОВ как на ртутном, так и на металлических твердых электродах.

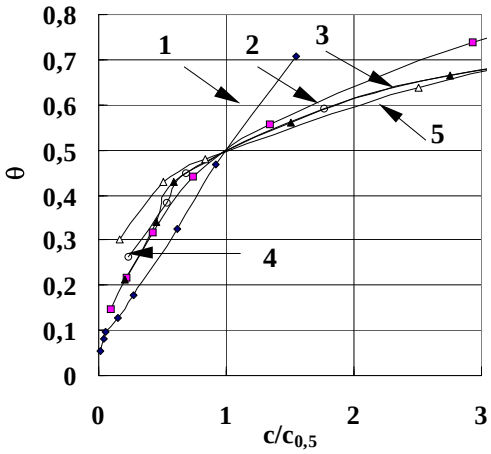

Рис.4в. Экспериментальные изотермы адсорбции ТЭАИ на кадмиевом поликристаллическом электроде при катодных потенциалах:
1 – $\varphi = -1.455$ В, $a = 1.75$ В;
2 – $\varphi = -1.400$ В, $a = -0.338$ В;
3 – $\varphi = -1.365$ В, $a = -0.934$ В;
4 – $\varphi = -1.330$ В, $a = -1.34$ В;
5 – $\varphi = -1.150$ В, $a = -0.925$ В.

Выводы

В работе показано, что при высоких концентрациях ТЭАИ, его адсорбция на кадмиевом электроде сопровождается образованием двумерной конденсированной мембраны с нанопорами. Показано, что е? образование контролируется скоростью адсорбционного процесса. Найдена стандартная свободная энергия адсорбции ТЭАИ ($\Delta \bar{G}_A^0 = -27.4 \pm 0.8$ кДж·моль$^{-1}$). Установленно, что при потенциалах отрицательнее п.н.з. поликристаллического кадмиевого электрода дифференциальная емкость межфазной границы Cd/Na_2SO_4 –0.05М, $[(C_2H_5)_4N]I$ – x М описывается моделью двух параллельных конденсаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГФФИ МОН Украины, проект 03. 07. 117.

Литература

1. Джелали В.В., Ларин В.И. Вестник Харьк. Ун-та. 2000. №495. С.134-142.
2. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1979. 260 с.
3. Иофа З.А., Саад Абдель Вахаб. Электрохимия. 1975. Т.11. Вып.11. С.1763-1767.
4. Панин В.А., Лейкис Д.И. Электрохимия. 1972. Т.8. Вып.2. С.280-281.
5. Lusst E., Janes A., Sammelselg V. Electrochim. Acta. 2000. V.46. P.185-191.
6. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. / Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука. 1968. 334 с.
7. Фрумкин А.Н., Дамаскин Б.Б. В книге: Современные аспекты электрохимии./ Под ред. Дж.Бокриса и Б.Конуэя. М.: Мир. 1967. 510 с.
8. Дамаскин Б.Б. Электрохимия. 1988. Т.24. Вып.10. С.1415-1418.
9. Дяткина С.Л., Дамаскин Б.Б., Мелик-Гайказян В.И. Электрохимия. 1979. Т.15. Вып.6. С.771-776.
10. Lorenz W., Mockel F., Muller W. Z. phys. Chem. (N.F.). 1960. V.25. S.145-160.
11. Электродные процессы в растворах органических соединений. / Под ред. Б.Б.Дамаскина. М.: Изд-во МГУ, 1985. 312 с.

12. Damaskin B.B., Baturina O.A., Stenina E.V. Electrochim. Acta. 2001. V.46. P.3091-3101.
13. Фрумкин А.Н., Мелик-Гайказян В.И. ДАН СССР. 1951. Т.77. №5. С.855-858.
14. Takahashi K. Electrochim. Acta. 1968. V.13. P.1609-1621.
15. Lorenz W. Z. Elektrochem. 1958. B.62. S.192-207.
16. Armstrong R.P., Race W.P., Thirsk H.R. J. Electroanal. Chem. 1968. V.16. P.517-529.
17. Луст Э.Й., Пальм У.В. Электрохимия. 1988. Т.24. Вып.2. С.243-247.
18. Popov A., Naneva R., Dimitrov N. Electrochim. Acta. 1992. V.37. No.12. P.2369-2371.
19. Алексеев Ю.В., Попов Ю.А., Колотыркин Я.М. Электрохимия. 1976. Т.12. Вып.12. С.1781-1790.

Поступила в редакцию 9 *октября* 2001 *г.*

Kharkov University Bulletin. 2001. №532. Chemical Series. Issue 7(30). V.V.Djelaly, V.I.Rubtsov, V.I.Larin. Calculation of parameters of Frumkin isotherm for the adsorption of tetraethylammonium iodide on a polycrystalline cadmium electrode.

Adsorption of tetraethylammonium iodide in the system $Cd/Na_2SO_4-0.05M;\ [(C_2H_5)_4N]I-xM$ was studied by measuring the differential capacity. The two parallel capacitors model was used as a model of DEL. Parameters calculated from experimental data as a function of potential: charge, surface excess, degree of filling, surface tension to within a constant value by secondary integration of $q-\varphi$ curves. Parameters of this model are as follows: the zero charge potential $\varphi=-1.000$ V, the maximal adsorption shift of potential $\varphi_N=0.200$ V, limiting differential capacity $\theta=1,\ C'=0.103$ F·m^{-2}. It was shown that the adsorption of tetraethylammonium iodide on the indicated boundary is described by Frumkin isotherm. The parameters of the isotherm have the following values: the attraction constant $a=-0.925$, the limiting surface excess $\Gamma_{max}=6.13\cdot10^{-6}$ mole·m^{-2}, the area per cation $S_o=C'=0.103$ m^2, adsorptive equilibrium constant $B_0=1.37$ m^3·mole^{-1}, the standard Gibbs energy of the adsorption $\Delta\overline{G}_A^0=-27.4$ kJ·mole^{-1}.