2005 г № 10
Труды ФОРА

# ОБ ОДНОМ АЛГОРИТМЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЕМКОСТИ

**А.А. Попова, Л.Ж. Паланджянц**

*Майкопский государственный технологический университет, г. Майкоп*

Разлагая в степенной ряд по степеням потенциала параметр межмолекулярного взаимодействия, степень заполнения поверхности органическим веществом и начальное значение дифференциальной емкости, вычисляется зависимость дифференциальной емкости от потенциала электрода.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Емкость электрода является одной из важнейших электрохимических характеристик. Внимание к этой величине обусловлено ее определяющим влиянием на возможность изучения адсорбционных процессов на границе металл-раствор, лежащих в основе образования поверхностного слоя при поляризации электродов в органических и смешанных средах [1].

Исследования, проведенные методом импедансной спектроскопии, показали, что зависимость дифференциальной емкости электродов из металлов IV –VI групп периодической системы Д.И. Менделеева в перхлоратных растворах насыщенных спиртов и апротонных растворителей ряда: ацетонитрил, ацетон, пропиленкарбонат, диметилформамид, диметилсульфоксид, от потенциала не является монотонной. Минимумы кривых С, φ расположены в области потенциалов максимальной адсорбции и соответствуют переходу металла в устойчивое пассивное состояние [2,3]. Методики измерения описаны в работе [2].

Зависимость адсорбционных параметров от природы растворителя определяет необходимость описания дифференциальной емкости с учетом параметров межмолекулярного взаимодействия, степени заполнения поверхности молекулами растворителя и их зависимости от потенциала. Один из возможных подходов к вычислению дифференциальной емкости представлен в настоящей работе.

## 2. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Для расчета дифференциальной емкости используются следующие основные уравнения [4-6]:
Изотерма Фрумкина:

$$B(\varphi)c = \frac{\theta}{1-\theta}\exp[-2a(\varphi)\theta], \quad (1)$$

$$\ln B = \ln B_0 - [S(\varphi) + C_{\theta=1}\varphi(\varphi_N - \varphi/2)]/A + a_0 - a, \quad (2)$$

$$C = C_{\theta=0}(1-\theta) + C_{\theta=1}\theta - Aa''\theta(1-\theta) + \frac{[q_{\theta=0} - C_{\theta=1}(\varphi-\varphi_N) + Aa'(1-2\theta)]^2}{A}\frac{\theta(1-\theta)}{1-2a\theta(1-\theta)}, \quad (3)$$

где $c$ – объемная концентрация органического вещества; $[c]$=моль/л;

$\theta$ – степень заполнения им поверхности; $[\theta]$ – безразмерная величина;

$B$ – константа адсорбционного равновесия; $[B]$=л/моль;

$a$ – параметр межмолекулярного взаимодействия; $[a]$ – безразмерная величина;

$\varphi$ – потенциал электрода, отсчитанный от точки нулевого заряда в растворе фона; $[\varphi]$= $B$; $B_0$ – значение $B$ при $\varphi$=0; $a_0$ – значение а при $\varphi$=0;

$C$ – дифференциальная емкость; $[C]$=$B$;

$C_{\theta=1}$ – значение равновесной дифференциальной емкости при $\theta$=1;

$C_{\theta=0}$ – значение равновесной дифференциальной емкости при $\theta$=0;

$S(\varphi)=\int\limits_0^{\varphi}\int\limits_0^{\varphi} C_{\theta=0}d\varphi^2$ – снижение пограничного натяжения в растворе фона от $\varphi$=0 до $\varphi$; $\varphi_N$ – сдвиг потенциала нулевого заряда при переходе от $\theta$=1 к $\theta$=0;

$A=RT\Gamma_m$; $R$ – газовая постоянная; $T$ – абсолютная температура, $[T]$=K;

$\Gamma_m$ – предельная поверхностная концентрация органического вещества при $\theta$=1;

$a'=da/d\varphi$; $a''=d^2a/d\varphi^2$; $q_{\theta=0}=\int\limits_0^{\varphi} C_{\theta=0}d\varphi$ – заряд электрода в растворе фона при потенциале $\varphi$.

Предположим, что заданные функции представлены в виде степенного ряда по переменной $\varphi$:

$$a(\varphi)=a_0+a_1\varphi+a_2\varphi^2+...+a_n\varphi^n+... \tag{4}$$

$$C_{\theta=0}=b_0+b_1\varphi+b_2\varphi^2+...+b_n\varphi^n+... \tag{5}$$

$C_{\theta=1}=const$, $A=const$.

Будем искать функцию $\theta=\theta(\varphi)$ в виде ряда по переменной φ:

$$\theta(\varphi)=\theta_0+\theta_1\varphi+\theta_2\varphi^2+...+\theta_n\varphi^n+... \tag{6}$$

Задача состоит в том, чтобы из равенств (3) и (6) найти зависимость $C=C(\varphi)$.

## 3. ВЫЧИСЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ $\theta_k, k=1,...,n$

Прологарифмируем обе части равенства (1):

$$\ln B(\varphi)+\ln c=\ln\frac{\theta}{1-\theta}-2a(\varphi)\theta, \tag{7}$$

Исключим из равенств (2) и (7) $\ln B(\varphi)$. Тогда получаем:

$$\ln\frac{\theta}{1-\theta}+a(\varphi)(1-2\theta)=\ln B_0c+a_0-[\int\limits_0^{\varphi}\int\limits_0^{\varphi} C_{\theta=0}d\varphi^2+C_{\theta=1}\varphi(\varphi_N-\varphi/2)]/A, \tag{8}$$

Введем обозначение:

$$F(\varphi)=\ln B_0c+a_0-[\int\limits_0^{\varphi}\int\limits_0^{\varphi} C_{\theta=0}d\varphi^2+C_{\theta=1}\varphi(\varphi_N-\varphi/2)]/A$$

Функция $F(\varphi)$ запишется в виде ряда:

$$F(\varphi)=F_0+F_1\varphi+F_2\varphi^2+...+F_n\varphi^n+... , \tag{9}$$

где

$$F_0=\ln B_0c+a_0,\quad F_1=-\frac{C_{\theta=1}\varphi_N}{A},\quad F_2=-\frac{b_0+C_{\theta=1}}{A},...,\quad F_n=-\frac{(n-3)!b_{n-2}}{A}, n\geq 3$$

Тогда равенство (8) перепишется в виде:

$$\ln\frac{\theta}{1-\theta}+a(\varphi)(1-2\theta)=F(\varphi). \tag{10}$$

Найдем коэффициенты разложения (6).

При $\varphi=0$ из равенства (10) имеем:

$$\ln\frac{\theta_0}{1-\theta_0}-2a_0\theta_0=\ln B_0c. \tag{11}$$

При заданных значениях $a_0, B_0, c$ из уравнения (11) можно вычислить коэффициент $\theta_0$.

Продифференцируем равенство (10)

 

$$\theta'\left(\frac{1}{\theta(1-\theta)}-2a(\varphi)\right)+a'(\varphi)(1-2\theta)=F'(\varphi)\,. \tag{12}$$

Подставим в уравнение (12) $\varphi=0$ и найдем коэффициент $\theta_1$.

$$\theta_1=\left[-\frac{C_{\theta=1}\varphi_N}{A}+a_1(2\theta_0-1)\right]\left[\frac{1}{\theta_0(1-\theta_0)}-2a_0\right]^{-1}. \tag{13}$$

Аналогично, дифференцируя равенство (12), при $\varphi=0$ находим коэффициент $\theta_2$ и $\theta_3$:

$$\theta_2=\frac{1}{2}[-\frac{b_0+C_{\theta=1}}{2}+\frac{\theta_1^2(1-2\theta_0)}{\theta_0^2(1-\theta)^2}+\frac{a_2}{2}(2\theta_0-1)+4a_1\theta_1][\frac{1}{\theta_0(1-\theta_0)}-2a_0]^{-1}, \tag{14}$$

$$\begin{gathered}\theta_3=\frac{1}{6}[-\frac{b_1}{A}+\frac{3(1-2\theta)}{\theta^2(1-\theta)^2}\theta_1\theta_2-\frac{2(\theta^4-3\theta^3+5\theta^2-2\theta+2)}{\theta^4(1-\theta)^4}\theta_1^3-\\-a_3(1-2\theta_0)+6a_2\theta_1-4a_1\theta_2][\frac{1}{\theta_0(1-\theta_0)}-2a_0]^{-1}.\end{gathered} \tag{15}$$

В общем случае коэффициенты $\theta_k, k=1,\ldots,n$ вычисляются с помощью формулы:

$$\frac{1}{k!}\frac{d^k}{d\varphi^k}[\ln\frac{\theta}{1-\theta}-a(\varphi)(1-2\theta)-F(\varphi)]\Big|_{\varphi=0}=0\,. \tag{16}$$

## 4. ВЫЧИСЛЕНИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЕМКОСТИ

Предварительно вычислим функцию

$$h(\theta)=\frac{\theta(1-\theta)}{1-2a(\varphi)\theta(1-\theta)},$$

$$h(\theta(\varphi))=h_0+h_1\varphi+h_2\varphi^2+\ldots+h_n\varphi^n+\ldots \tag{17}$$

Коэффициенты $h_k, k=0,1,2,\ldots,n$ вычисляются по формуле:

$$h_k=\frac{1}{k!}\frac{d^k}{d\varphi^k}\left[\frac{\theta(1-\theta)}{1-2a(\varphi)\theta(1-\theta)}\right]\Big|_{\varphi=0}\,. \tag{18}$$

В частности:

$$h_0=\frac{\theta_0(1-\theta_0)}{1-2a_0\theta_0(1-\theta_0)},$$

$$h_1=\frac{(1-2\theta_0)}{1-2a_0\theta_0(1-\theta_0)}\theta_1+\frac{2a_1\theta_0(1-\theta_0)+2a_0(1-2\theta_0)}{(1-2a_0\theta_0(1-\theta_0))^2}\theta_1,$$

$$\begin{aligned}2h_2=&\frac{-2\theta_0\theta_1^2+(1-2\theta_0)\theta_1}{1-2a_0\theta_0(1-\theta_0)}+\\&+\frac{2a_2\theta_0(1-\theta_0)+2a_1\theta(1-\theta)(1-2\theta_0)\theta_1+2a_0(1-2\theta_0)\theta_1+4a_0\theta_1^2}{(1-2a_0\theta_0(1-\theta_0))^2}+,\ldots\\&+\frac{(2a_1\theta_0(1-\theta_0)+2a_0(1-2\theta_0)\theta_1)^2}{(1-2a_0\theta_0(1-\theta_0))^4},\ldots\end{aligned}$$

Запишем уравнение (3) в виде ряда по переменной $\varphi$:

$$C(\theta(\varphi))=C_0+C_1\varphi+C_2\varphi^2+\ldots+C_n\varphi^n+\ldots\,, \tag{19}$$

где коэффициенты $C_k, k = 0,1,2,...,n$ вычисляются с помощью формулы:

$$C_k = \frac{1}{k!}\frac{d^k}{d\varphi^k}\left[C(\theta(\varphi))\right]\Big|_{\varphi=0}$$

В частности:

$$C_0 = b_0(1-\theta_0) + C_{\theta=1}\theta_0 + 2Aa_2\theta_0(1-\theta_0) + \frac{[C_{\theta=1}\varphi_N + Aa_1(1-2\theta_0)]^2}{A}h_0,$$

$$C_1 = b_1(1-\theta_0) - b_0\theta_1 + C_{\theta=1}\theta_1 - 6Aa_3\theta_0(1-\theta_0) + 2Aa_2(1-2\theta_0)\theta_1 +$$
$$+\frac{2}{A}[q_{\theta=0} - C_{\theta=1}(\varphi-\varphi_N) + Aa_1(1-2\theta_0)][b_0 + C_{\theta=1}\varphi_N + 2Aa_2(1-2\theta_0)\theta_1)h_0 +$$
$$+\frac{1}{A}[C_{\theta=1}\varphi_N) + Aa_1(1-2\theta_0)]^2 h_1,$$

$$2C_2 = b_2(1-\theta_0) - 2b_1\theta_1 + C_{\theta=1}\theta_1 - 6Aa_3\theta_0(1-\theta_0) + 2Aa_2(1-2\theta_0)\theta_1 +$$
$$+\frac{2}{A}[q_{\theta=0} - C_{\theta=1}(\varphi-\varphi_N) + Aa_1(1-2\theta_0)][b_0 + C_{\theta=1}\varphi_N + 2Aa_2(1-2\theta_0)\theta_1)h_0 +$$
$$+\frac{1}{A}[C_{\theta=1}\varphi_N + Aa_1(1-2\theta_0)]^2 h_1 + \frac{4}{A}[C_{\theta=1}\varphi_N) + Aa_1(1-2\theta_0)]\times$$
$$\times[b_1 + C_{\theta=1}\varphi_N + 2Aa_2(1-2\theta_0) + Aa1(1-2\theta_0)\theta_1)h_1 +$$
$$+\frac{2}{A}[C_{\theta=1}\varphi_N + Aa_1(1-2\theta_0)]^2 h_2,...$$

Заметим, что коэффициенты $C_k$ можно вычислить непосредственно, без использования дифференцирования, путем перемножения соответствующих рядов, причем степени этих рядов подбираются таким образом, чтобы согласовать их с числом точек экстремума на экспериментальной кривой дифференциальной емкости. Такой подход к вычислению дифференциальной емкости является предпочтительным, если число точек экстремума экспериментальной кривой незначительно.

### Литература


1. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А.* Электрохимия. М.: Химия, 2001.
2. *Григорьев В.П., Попова А.А., Лилин С.А., Оше Е.К., Нечаева О.Н.* // Электрохимия. - 1996. - Т. 32. - С. 1461.
3. *Barcia O.E., Mattos O.R.* // Electrochem. Acta. - 1990. - V. 35. - P. 1003.
4. *Дамаскин Б.Б.* Электродные процессы в растворах органических соединений. − М.: 1985.
5. *Дамаскин Б.Б., Сафонов В.А., Батурина О.А.* //Электрохимия. - 1998. - Т. 31. - С. 856.
6. *Дамаскин Б.Б., Батурина О.А., Сафонов В.А.* //Электрохимия. - 2000. - Т. 36. - С. 1319.


## On one computational algorithm of differential capacity


### A.A. Popova, L.G. Palandgyantz



The molecular interaction parameter, level completion of surface for organic material and initial value are calculated on way expansion in power series.


 