

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. С. БАГОЦКИЙ и Д. Л. МОТОВ

ОБРАТИМЫЙ КИСЛОРОДНЫЙ ЭЛЕКТРОД НА РТУТИ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ И МЕХАНИЗМ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 20 I 1950)

Процесс катодного восстановления кислорода на ртутном электроде изучался в работе З. А. Иофа, Я. Б. Шимшелевича и Е. П. Андреевой (1). Из полученных в этой работе данных вытекает, что реакция восстановления кислорода в кислых и щелочных растворах подчиняется различным кинетическим закономерностям. Так например, наклон поляризационных кривых (т. е. величина коэффициента $-\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \lg i}\right)_{P_{O_2}}$) в кислых растворах равен 0,12 в, в то время как в щелочных растворах он меньше 0,06 в; такие же примерно значения в кислых и щелочных растворах принимает коэффициент $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \lg P_{O_2}}\right)_i$ (φ — потенциал электрода, i — плотность тока и P_{O_2} — парциальное давление кислорода над раствором). Различие кинетических закономерностей реакции катодного восстановления кислорода в кислых и щелочных растворах наблюдал также А. И. Красильщиков (2) на серебряном электроде. Согласно его данным, указанные выше коэффициенты принимают в кислых растворах также значение 0,12 в, а в щелочных растворах 0,04 в.

С целью более подробного изучения кинетических особенностей этой реакции в настоящей работе снимались полярографические кривые восстановления кислорода в кислых, нейтральных и щелочных растворах.

Полярографические измерения проводились визуальным методом. Капельный электрод поляризовался относительно вспомогательного каломельного или окиснортутного (в щелочных растворах) электрода, находящегося в отдельной части ячейки. Растворы готовились из реактивов, тщательно очищенных путем многократной перегонки или кристаллизации.

Капельный электрод имел следующие характеристики: скорость вытекания ртути из капилляра 1,02 мг/сек.; период капания при потенциале $-0,2$ в (н. в. э.) $\tau = 5,6$ сек. В табл. 1 и 2 и рис. 1 потенциал капельного электрода во всех растворах приведен относительно потенциала нормального водородного электрода. Величина тока заряжения

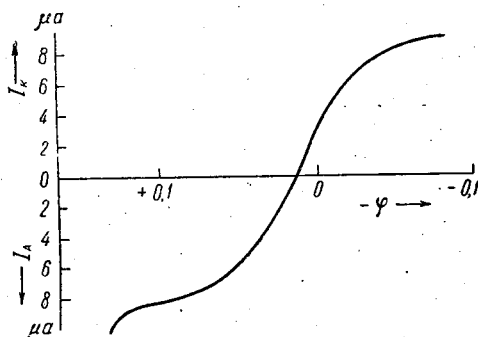


Рис. 1. Полярографическая кривая кислорода при $pH_{\pm} 13,95$ в присутствии 0,002 М/л H_2O_2

не превышала 0,5% величины измеренных токов восстановления кислорода.

В табл. 1 приведены характеристики некоторых из полученных полярографических волн восстановления кислорода в фосфатных буферных растворах и в растворах КОН.

Величина коэффициента k , характеризующего наклон полярографической кривой в точке полувольты, вычислялась по формуле $k = -\frac{i_d}{4} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial i} \right)_{\varphi=\varphi_{1/2}}$ · 2,3; в случае мономолекулярной реакции (как, например, реакции восстановления кислорода) коэффициент k по абсолютной величине равен коэффициентам $-\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \lg i} \right)_c$ или $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \lg c} \right)_i$. Из

Таблица 1

pH	Предельный ток i_d , μ а	Потенциал полувольты $\varphi_{1/2}$, в	Коэффициент наклона k , в
2,5	5,7	0,171	0,13
3,2	6,4	0,154	0,09
6,4	7,7	0,151	0,09
13,62	7,7	0,022	0,04
13,95	7,4	0,011	0,04
14,50	7,3	0,007	0,03

данных табл. 1 вытекает, что в кислых и нейтральных буферных растворах потенциал полувольты восстановления кислорода почти не меняется, в то время как в щелочных растворах при увеличении pH наблюдается сдвиг потенциала в отрицательную сторону. Коэффициент наклона полярографических кривых уменьшается от 0,09—0,13 в в кислых и нейтральных растворах до

0,03—0,04 в в щелочных растворах.

Анализ полярографических кривых приводит к выводу, что в щелочных растворах процесс восстановления кислорода происходит в условиях, близких к равновесным. Для проверки этого предположения была сделана серия измерений в щелочных растворах с прибавлением перекиси водорода в концентрации, близкой к концентрации растворенного кислорода (растворимость кислорода при комнатной температуре и не очень концентрированных растворах электролита примерно равна $1,2 \cdot 10^{-3}$ М/л). Результаты двух опытов приведены в табл. 2; полярографическая кривая № 2 изображена на рис. 1.

Таблица 2

pH	H ₂ O ₂ , М/л	Предельный ток в μ а		$k_{\frac{1}{2}}$	$\varphi_{\frac{1}{2}}^*$	$\varphi_{\frac{1}{2}}$
		катодный	анодный			
13,62	0,0007	9	3,4	0,035	0,045	0,033
13,95	0,002	9,65	8,2	0,030	0,013	0,005

Как видно из рис. 1, прибавление перекиси водорода вызывает появление некоторого анодного тока, стремящегося при положительных потенциалах к предельному значению. Анодный предельный ток по порядку величин близок к катодному предельному току. Нижняя, анодная часть полярографических кривых соответствует, очевидно, протеканию процесса окисления перекиси водорода $\text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}^+ + 2e$, в то время как верхняя часть соответствует катодному процессу восстановления кислорода в перекись.

В точке пересечения полярографическими кривыми оси абсцисс сила внешнего поляризующего тока равна нулю. В этой точке токи восстановления кислорода и окисления H₂O₂ взаимно компенсируются;

это означает, что количество кислорода, подходящее к поверхности электрода и восстанавливающееся в перекись водорода, равно количеству кислорода, образующемуся из-за окисления перекиси и уходящему в глубь раствора. В этой точке, следовательно, концентрации кислорода и перекиси около электрода во времени не меняются и равны объемной концентрации этих веществ.

В табл. 2 опытные значения потенциала φ^* в точке $i = 0$ сопоставлены с равновесным потенциалом системы кислород / перекись водорода, который в щелочных растворах выражается термодинамическим уравнением ⁽³⁾

$$\varphi_e = -0,076 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{O_2}}{[OH^-][HO_2^-]} \quad (1)$$

Близкое совпадение этих двух величин доказывает, что на капельном ртутном электроде в условиях вышеприведенных опытов осуществляется равновесный потенциал системы кислород / перекись водорода. Такой результат является довольно неожиданным, так как до сих пор установление равновесного кислородного потенциала наблюдалось только на угольном электроде ⁽⁴⁾.

Из сделанного наблюдения вытекает, что поляризационные закономерности восстановления кислорода (или окисления перекиси) в щелочных растворах обусловлены не необратимостью самой электрохимической реакции, а только концентрационной поляризацией по кислороду и по перекиси. Если реакция восстановления кислорода в перекись водорода обратима, то коэффициент наклона k по уравнению обратимой полярографической кривой должен равняться 0,029 в. В приведенных выше кривых этот коэффициент в щелочных растворах колеблется от 0,03 до 0,035 в, что близко к значению k для обратимой реакции.

Существенно заметить, что на полярограмме ветви кривой, соответствующие восстановлению кислорода и окислению H_2O_2 , составляют одну непрерывную кривую. Если бы в этих условиях электродные процессы были необратимыми и сопровождалась заметным перенапряжением, то перекись водорода окислялась бы при потенциалах более положительных, чем потенциал восстановления кислорода, и полярографическая кривая распалась бы на две отдельные волны — одну для катодного процесса и одну для анодного.

На основании изложенного результата можно высказать следующие соображения о механизмах катодного восстановления кислорода в кислых и щелочных растворах и о переходе одного механизма в другой при изменении pH раствора. В кислых растворах лимитирующей стадией процесса катодного восстановления кислорода является, по видимому, стадия присоединения электрона к молекуле кислорода ^(1, 2, 5) $O_2 + e \rightarrow O_2^-$. Скорость этой реакции может быть выражена уравнением

$$\vec{i} = k_1 p_{O_2} e^{-\alpha F \varphi / RT}, \quad (2)$$

(где k_1 и α — константы ($0 < \alpha < 1$)), откуда вытекает, что коэффициенты $-\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \lg i}\right)_{p_{O_2}}$ и $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \lg p_{O_2}}\right)_i$ принимают значение, равное $\frac{RT}{\alpha F} \cdot 2,3$ или, при $\alpha \sim 0,5$, равное $\frac{2RT}{F} \cdot 2,3 (= 0,116$ в). Ионы водорода в этой стадии не участвуют и потенциал восстановления кислорода поэтому от pH не зависит. Все эти выводы хорошо подтверждаются опытными данными на ртутном и на серебряном электродах.

Явление обратимости в щелочных растворах указывает на то, что наряду с реакцией восстановления кислорода необходимо учесть обратную реакцию окисления перекиси водорода. Если предполагать,

что в прямой и в обратной реакции лимитирующей является одна и та же стадия, то скорость обратной реакции в щелочных растворах должна подчиняться уравнению *

$$\overleftarrow{i} = k_2 [\text{HO}_2^-] [\text{OH}^-] \cdot e^{\beta F \varphi / RT} \quad (3)$$

где $k_1/k_2 = e^{-\frac{0,076 \cdot 2F}{RT}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$; $\alpha + \beta = 2$. В кислых растворах восстановление кислорода происходит со значительным перенапряжением и скорость обратной реакции поэтому исчезающе мала. Однако по мере увеличения pH из-за роста $[\text{OH}^-]$ и (при неизменной общей концентрации перекиси водорода) роста $[\text{HO}_2^-]$ скорость обратной реакции возрастает. Равновесный потенциал системы кислород/перекись водорода, который в кислых растворах был значительно более положительный, чем потенциал восстановления, сдвигается по мере увеличения pH в отрицательную сторону. При некотором значении pH скорости прямой и обратной реакций становятся соизмеримыми и равновесный потенциал приближается к значению потенциала восстановления: система принимает равновесное состояние.

Эти соотношения можно сформулировать количественно, если пользоваться обычными выражениями для поверхностных концентраций кислорода $(p_{\text{O}_2})_s$ и иона перекиси водорода $[\text{HO}_2^-]_s$ (продукт реакции в щелочном растворе) при наличии концентрационной поляризации $(p_{\text{O}_2})_s = \frac{1}{x_{\text{O}_2}} (i_d - i)$ и $[\text{HO}_2^-]_s = \frac{i}{x_{\text{H}_2\text{O}_2}}$ (x_i — константы диффузионного тока, определяемые соотношениями $i_d = x_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}$ и $i = x_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{HO}_2^-]$). Подставляя эти величины в выражение для катодного тока восстановления $i = \overrightarrow{i} - \overleftarrow{i}$ и решая относительно i , получим

$$i = \frac{i_d}{1 + \frac{x_{\text{O}_2}}{k_1} e^{\alpha F \varphi / RT} + \frac{x_{\text{O}_2} k_2}{x_{\text{H}_2\text{O}_2} k_1} [\text{HO}_2^-] e^{2F \varphi / RT}} \quad (4)$$

Эта формула правильно передает все наблюдаемые при восстановлении кислорода явления. При низких значениях pH и при токах, малых по сравнению с i_d , можно учитывать только второй член в формуле (4) и она перейдет в формулу (2). При высоких pH можно учитывать только третий член в знаменателе; в этом случае получается обычное выражение для силы тока процесса, лимитированного только диффузионной кинетикой.

Полная количественная трактовка этих представлений и более подробное их экспериментальное обоснование будут даны в другом сообщении.

Выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за постоянный интерес к данной работе и плодотворную дискуссию.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 XII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ З. А. Иофа, Я. Б. Шимшелевич и Е. П. Андреева, ЖФХ, 23, 828 (1949). ² А. И. Красильщиков, ЖФХ, 23, 332 (1949). ³ W. M. Latimer, The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions, 1938. ⁴ W. G. Berl, Trans. Am. Electrochem. Soc., 83, 253 (1943). ⁵ В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 21, 241 (1947).

* В состоянии равновесия $\overrightarrow{i} = \overleftarrow{i}$ и потенциал подчиняется уравнению (1). Отсюда вытекает уравнение (3) для скорости обратной реакции.