

Академик А. Н. ФРУМКИН и С. И. ЖДАНОВ

О ВОЗНИКНОВЕНИИ СКАЧКОВ СИЛЫ ТОКА И ПЕТЛИ
ГИСТЕРЕЗИСА НА ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ
ПРИ РЕАКЦИЯХ ЭЛЕКТРОВосСТАНОВЛЕНИЯ

При восстановлении ионов NO_3^- и NO_2^- на капельном ртутном электроде в присутствии La^{3+} наблюдается скачкообразное возрастание силы тока при достижении определенного потенциала. Аномальная форма поляризационных кривых обусловлена автокаталитическим действием образующихся при восстановлении ионов OH^- (1, 2).

В настоящей работе дается приближенная теория этих явлений. На рис. 1 приведены кривые ток — напряжение для растворов

0,08 M $\text{LaCl}_3 + 0,001$ M KNO_3 , подкисленных HCl или подщелоченных KOH . p_{H} исходного раствора p_{H}^0 определялось при помощи стеклянного электрода. На кривых IV — VI хорошо видны две ступени восстановления иона нитрата: $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_3\text{O} \rightarrow \text{NH}_3$. Петля гистерезиса выражена сильнее всего при p_{H}^0 , равном 3—4, и исчезает при более сильном подкислении и подщелачивании. При $p_{\text{H}}^0 \sim 8$ происходит выпадение лантана, что приводит сначала к исчезновению волны восстановления

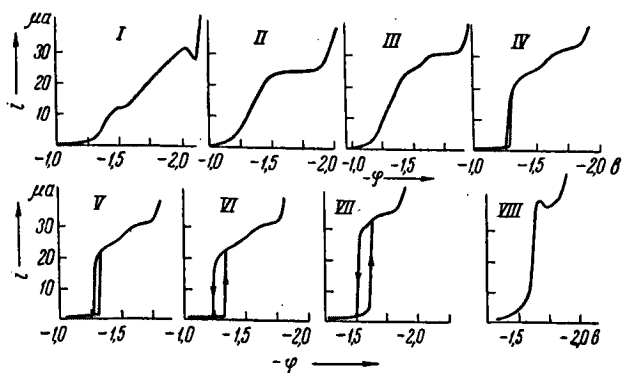
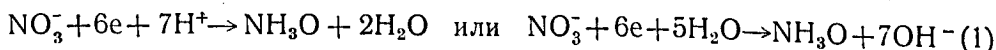


Рис. 1. Кривые ток — напряжение восстановления KNO_3 на фоне 0,08 M $\text{LaCl}_3 + \text{KOH}$ или $+ \text{HCl}$ (по н. к. э.; при $\varphi = -1,7$ в, $m = 1,806$ мг / сек., $t = 4,3$ сек.). Для кривых I — IV $[\text{NO}_3^-] = 1 \cdot 10^{-3}$ M, V и VI $[\text{NO}_3^-] = 0,92 \cdot 10^{-3}$ M; VII и VIII $[\text{NO}_3^-] = 1,056 \cdot 10^{-3}$ M. I — $p_{\text{H}}^0 = 8,9$; II — $p_{\text{H}}^0 = 8,3$; III — $p_{\text{H}}^0 = 8,0$; IV — $p_{\text{H}}^0 = 7,5$; V — $p_{\text{H}}^0 = 5,6$; VI — $p_{\text{H}}^0 = 4,4$; VII — $[\text{H}^+] = 1,94 \cdot 10^{-3}$ M; VIII — $[\text{H}^+] = 4,72 \cdot 10^{-3}$ M

NH_3O в NH_3 (кривая II), а при более высоких p_{H}^0 и к искажению волны восстановления NO_3^- (кривая I).

Для выяснения условий протекания реакции необходимо найти величину p_{H} в приэлектродном слое p_{H}^s . Ввиду сложности реакции расчет может быть проведен только после введения ряда упрощений. Мы предположим, что в растворе протекает лишь одна реакция



и определим зависимость ее скорости от потенциала φ . Если $(c_{\text{NO}_3^-})_s$ и $(c_{\text{OH}^-})_s$ обозначают концентрации NO_3^- и OH^- в приэлектродном слое в мол/л, то сила тока может быть выражена через

$$i = 6KS (c_{\text{NO}_3^-})_s (c_{\text{OH}^-})_s^n, \quad (2)$$

где K — константа скорости в электрических единицах, S — поверхность электрода. В уравнение (2) введен дробный показатель n , так как, судя по опытным данным, i растет при подщелачивании медленнее, чем пропорционально $[\text{OH}^-]$. Возможно, что в действительности наряду с катализированной ионами OH^- реакцией восстановления идет и некатализируемая реакция, однако имеющийся опытный материал недостаточен для решения этого вопроса. Постоянная K зависит от потенциала электрода по уравнению

$$K = K_0 10^{-m\varphi}. \quad (3)$$

Величина m , определенная из наклона $\lg \frac{i}{i_d - i}$, φ кривой при $p_{\text{H}}^0 = 8,0$, при котором, как будет пояснено ниже, p_{H}^s уже не может существенно изменяться в ходе процесса, равна 7,3. Подставляя (3) в (2) и выражая $(c_{\text{OH}^-})_s$ через p_{H}^s , а $(c_{\text{NO}_3^-})_s$ через концентрацию $(c_{\text{NO}_3^-})_0$ в объеме раствора и $(i_d)_{\text{NO}_3^-}$ — предельный ток диффузии NO_3^- , находим

$$i = \frac{6K'_0 (c_{\text{NO}_3^-})_0 10^{-m\varphi + n p_{\text{H}}^s}}{1 + 6K'_0 (c_{\text{NO}_3^-})_0 10^{m\varphi + n p_{\text{H}}^s} (i_d)_{\text{NO}_3^-}^{-1}}, \quad (4)$$

где $K'_0 = K_0 K_{\text{H}_2\text{O}}^n S$ ($K_{\text{H}_2\text{O}}$ — константа диссоциации воды).

Как видно из (4), зависимость i от p_{H}^s имеет вид обычной полярографической волны. При изменении $-\varphi$ на Δ волна эта передвигается в сторону меньших p_{H}^s на величину $\frac{m}{n} \Delta$.

Уравнение (4) выведено в предположении стационарности процесса, когда $(c_{\text{NO}_3^-})_s$ и p_{H}^s постоянны. Грубо приближенно его можно

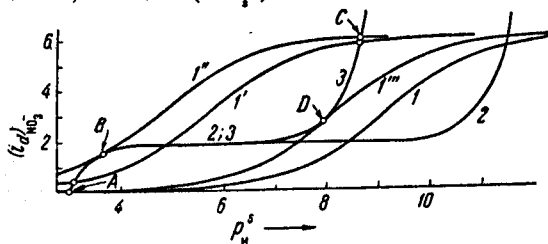


Рис. 2

применить к капельному электроду, усредняя эти величины и i по периоду капания. Величина $(i_d)_{\text{NO}_3^-}$ в этом случае равна $MD_{\text{NO}_3^-}^{1/2} (c_{\text{NO}_3^-})_0$, где $D_{\text{NO}_3^-}$ — коэффициент диффузии NO_3^- , M — коэффициент из уравнения Ильковича ($0,607 \text{ м}^2 \cdot \text{т}^{-1} \cdot \text{т}^{-1/2}$).

На рис. 2, кривая 1, дана зависимость i от p_{H}^s для $(c_{\text{NO}_3^-})_0 = 10^{-3} \text{ M}$ при произвольно выбранном значении коэффициента $K'_0 (c_{\text{NO}_3^-})_0 10^{-m\varphi}$, равном $10^{-3,5}$, и $n = 0,47$ (см. ниже). Масштаб оси ординат выбран таким образом, что $(i_d)_{\text{NO}_3^-} = 6$. При стационарном прохождении тока ионы водорода, которые трагятся согласно уравнению (1), должны подводиться к поверхности электрода или же образующиеся ионы OH^- должны отводиться от него; на 6 электронов приходится 7 ионов H^+ . Отсюда вытекает, что для капельного электрода приближенно

$$i = \frac{6}{7} MD_{\text{H}^+}^{1/2} (10^{-p_{\text{H}}^0} - 10^{p_{\text{H}}^s}) + MD_{\text{OH}^-}^{1/2} K_{\text{H}_2\text{O}} (10^{p_{\text{H}}^s} - 10^{p_{\text{H}}^0}) = \frac{6}{7} (i_d)_{\text{H}^+} \left[\left(1 - 10^{-p_{\text{H}}^s + p_{\text{H}}^0} \right) + \left(\frac{D_{\text{OH}^-}}{D_{\text{H}^+}} \right)^{1/2} K_{\text{H}_2\text{O}} (10^{p_{\text{H}}^s + p_{\text{H}}^0} - 10^{2p_{\text{H}}^0}) \right], \quad (5)$$

где $(i_d)_{\text{H}^+}$ — предельный ток диффузии иона водорода.

На рис. 2, кривая 2, дана зависимость i от p_n^s согласно уравнению (5) для $p_n^0 = 3$. Из уравнений (4) и (5) можно найти неизвестное значение p_n^s и, следовательно, i в зависимости от φ . Соотношения эти в более общем виде могут быть выявлены при графическом решении уравнений, что позволит также внести существенное исправление в выражение (5) для баланса ионов H^+ . Последнее необходимо, так как в щелочной области уравнение (5) не может правильно передать условия отвода ионов OH^- из приэлектродного пространства в присутствии $0,08 M LaCl_3$. Действительно, при значениях p_n около 7,8, как это следует из литературных данных и было проверено опытами потенциометрического титрования со стеклянным электродом, происходит выпадение $La(OH)_3$. Эта реакция обеспечивает удаление ионов OH^- , причем p_n должно оставаться практически постоянным, пока ионы La^{3+} находятся в большом избытке, если предположить, что между раствором и осадком имеется равновесие. Однако и до достижения начала выпадения $La(OH)_3$ присутствие ионов La^{3+} влияет на условия отвода ионов OH^- вследствие образования комплексов $La(OH)^{2+}$, константа диссоциации которых, судя по кривой потенциометрического титрования $LaCl_3$ щелочью, порядка 10^{-4} . В условиях непрерывного образования OH^- у электрода значения p_n^s будут повышены и должны зависеть от силы тока вследствие задержек в комплексообразовании и выпадении $La(OH)_3$. Соответствующая поправка в кривую, вычисленную по уравнению (5), может быть внесена только ориентировочно. Мы приняли условно, что в околоэлектродном слое значения p_n повышены на пол единицы по сравнению с теми, которые соответствовали бы равновесию между La^{3+} и OH^- при той же скорости отвода OH^- . Исправленная на основании этих допущений кривая дана на рис. 2, кривая 3. Значения p_n^s и i , соответствующие состоянию системы, усредненному по периоду капания, определяются точкой пересечения кривых 1 и 3. При выборе точки пересечения, удовлетворяющей условиям задачи, необходимо иметь в виду, что при исходном положении кривой 1 на рис. 2, соответствующем малой катодной поляризации, сила тока практически равна нулю, и состояние системы соответствует точке А, лежащей в начальной части кривой 3. При сдвиге φ в отрицательную сторону кривая 1 перемещается в сторону меньших p_n , например переходит в 1', а точка пересечения 1 с 3 движется вверх по кривой 3, что соответствует возрастанию p_n^s и i . Это может происходить, однако, лишь до перехода кривой 1 в положение 1'' и точки пересечения в В; при дальнейшем возрастании φ пребывание системы при малых плотностях тока делается невозможным, и система должна скачкообразно перейти в точку С, соответствующую плотности тока, близкой к предельному току по NO_3^- , и значению p_n^s около 8,5. Физическая причина происходящего скачка заключается в том, что в области низких p_n^s рост скорости подачи H^+ к электроду при увеличении $-\varphi$ и, следовательно, возрастании p_n^s не поспевает за ростом скорости реакции. Лишь при более высоких значениях p_n^s , благодаря переносу OH^- в обратном направлении, а также замедлению роста скорости реакции из-за обеднения раствора у поверхности электрода ионами NO_3^- , стадийное протекание реакции вновь делается возможным. Для появления скачка силы тока необходимо, чтобы на кривой 3 имелись два более крутых подъема, разделенных почти горизонтальным участком. При дальнейшем (после достижения скачка силы тока) возрастании $-\varphi$ точка пересечения все более приближается к предельной плотности тока $(i_a)_{NO_3^-}$. При

изменении потенциала электрода в обратном направлении точка, выражающая состояние системы, остается на ветви CD кривой 3 до тех пор, пока кривая 1 не перейдет в положение $1'''$.

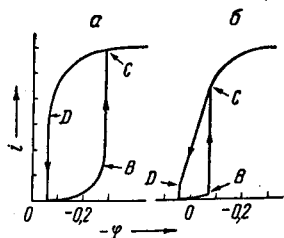


Рис. 3. Вычисленные кривые ток—напряжение: $a - p_n^0 = 3,0$; $b - p_n^0 = 4,0$

Дальнейшее уменьшение $-\varphi$ приводит к отрыву кривой 1 от кривой 3 в точке D и к скачкообразному переходу p_n^s и i к значениям, лежащим вблизи точки A . Ширина петли гистерезиса пропорциональна разнице значений p_n^s в D и B . Результаты графического расчета могут быть выражены в виде $i, -\varphi$ кривых. Две такие кривые (для $p_n^0 = 3$ и 4) приведены на рис. 3. Нулевое значение φ соответствует исходному положению кривой 1 на рис. 2; при вычислении значений φ , соответствующих другим положениям кривой 1 по оси абсцисс, значение m/n принималось на основании полученных данных равным 15,6. Из $m/n = 15,6$ и $m = 7,3$ следует $n = 0,47$. Для расчета в случае малой величины отношения $(i_a)_{n^+} / (i_a)_{NO_3^-}$ необходимо пользоваться графиком, в котором на оси ординат нанесены значения $\lg i$, а не i . Как видно из сопоставления рис. 3 и 1, вычисленные $i, -\varphi$ кривые обладают многими характерными особенностями опытных. На кривой рис. 3б имеется хорошо выраженный скачок силы тока на ветви, соответствующей возрастающей катодной поляризации, в то время как на ветви обратного хода поляризации скачок почти отсутствует. Такие кривые наблюдаются на опыте при более высоких значениях p_n^0 (напр. рис. 1, IV).

На опытных $i, -\varphi$ кривых при $p_n^0 > 2,7$ хорошо видна волна восстановления NH_3O в NH_3 . Положение этой волны практически не зависит от p_n^0 , как это и должно быть при достаточно крутом подъеме кривой 3 рис. 2 в щелочной области.

Между опытными кривыми и результатами расчета имеются, однако, и различия. Так, петля гистерезиса в опытных кривых сохраняется до $p_n^0 \sim 7,4$, в то время как по расчету она должна была бы исчезнуть при $p_n^0 \sim 5$. К разбору возможных причин этого отклонения мы вернемся в другом сообщении. Ширина петли гистерезиса на вычисленных кривых при $p_n^0 \sim 3$ больше, чем на опытных. Причина этого заключается, вероятно, в следующем. В нашем рассуждении мы предполагали, что точка, выражающая состояние системы, движется при изменении $-\varphi$ по определенной ветви кривой 3, не переходя на другую до тех пор, пока это совместимо с выполнением условий стационарности. Физический смысл этого предположения заключается в том, что диффузионный слой, возникающий при росте капли, сохраняется при ее отрыве и передается следующей. Такое „наследование“ в некоторой степени действительно имеет место при работе капельного электрода (ср., напр. (3)), однако оно весьма несовершенно.

Приведенная теория недостаточна для объяснения формы поляризационных кривых, наблюдаемых в наиболее кислых растворах (например, появление максимума, рис. 1, VIII). Этот вопрос будет освещен в другом сообщении.

Поступило
7 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Фрумкин, С. И. Жданов, ДАН, 92, 629 (1953). ² И. Машек, Химия, 18, 583 (1953). ³ К. М. Stackelberg, Zs. Elektrochem., 57, 338 (1953)