

О. А. ПЕТРИЙ, академик А. Н. ФРУМКИН

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПОСТОЯННОЙ α ИЗ ЗАВИСИМОСТИ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ОТ ПОТЕНЦИАЛА И КОНЦЕНТРАЦИИ ФОНА

В работе (1) был предложен строгий метод определения заряда реагирующей частицы из зависимости кинетики процесса от потенциала и концентрации фона. В отличие от определения заряда определение из экспериментальных данных коэффициента переноса α может быть выполнено во многих случаях лишь приближенно, так как требует знания зависимости ψ_1 от φ и c фона (здесь и далее обозначения те же, что и в работе (1)) и, следовательно, зависит от предполагаемой картины строения двойного слоя и допущений о положении центра частицы в переходном состоянии вблизи поверхности раздела.

Для определения α удобно воспользоваться соотношением, вытекающим из уравнения Фрумкина — Флорианович (2):

$$\lg i + \frac{n_1 \psi_1 F}{2,3RT} = \text{const} - \frac{\alpha F}{2,3RT} (\varphi - \psi_1), \quad (1)$$

и представить опытные данные в координатах $\left(\lg i + \frac{n_1 \psi_1 F}{2,3RT}\right)$, $(\varphi - \psi_1)$.

Аналогичный прием был использован в работе Делаксея и сотр. (3). Прямые в таких координатах с наклоном $\frac{\alpha F}{2,3RT}$ в (3) были названы исправленными тафелевскими зависимостями (и. т. з.).

Предположим вначале, что центр заряда в переходном состоянии локализован на внешней плоскости Гельмгольца (P_{Γ}) и $\psi_1 = \psi_0$. Величину переходного коэффициента, полученного при сделанных предположениях, обозначим через α_0 . Для расчета ψ_0 -потенциалов нами использованы ϵ , φ -кривые в 10^{-1} и 10^{-2} N NaF по (4) и в 1 N, 10^{-1} N и 10^{-2} N LiCl, KCl и CsCl по (5). Для растворов других концентраций ϵ , φ -кривые найдены из экспериментальных кривых при использовании условия инвариантности ϵ при $\varphi - \frac{RT}{n_2 F} \ln a_{\pm} = \text{const}$. Потенциалы даны в вольтах по отношению к н.к.э.

Определение α_0 по наклону исправленных тафелевских прямых при восстановлении H_3O^+ , рассчитанных по данным работ (6) и (7), приводит к величине $0,50 \pm 0,02$ на фоне LiCl, KCl и CsCl. И. т. з. для различных концентраций фона практически совпадают между собой.

На рис. 1 приведены и. т. з. для восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ на ртутном капельном электроде на фоне LiCl + NaCl, NaF, KCl и CsCl различных концентраций. Учет концентрационной поляризации проводился по теории Меймана — Багоцкого (8). Для различных катионов и. т. з. лежат в той же последовательности, что и кривые $\lg i(\varphi)$ при одинаковых концентрациях солей щелочных металлов. Для различных концентраций одного и того же катиона и. т. з. полностью или приближенно совпадают. Лучше всего это выполняется при восстановлении $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ на фоне CsCl и KCl и хуже на фоне LiCl, для которого кривые, как правило, лежат тем ниже, чем выше концентрация фона. Совпадение улучшается по мере роста $-(\varphi - \psi_0)$. Из уравнения (6) работы (1), которое было получено на основании термодинамической теории электрокапиллярности, принимая во внимание, что рассчитанные по теории диффузного слоя значения ψ_0 при достаточно отрицательных φ удовлетворяют условию $\psi_0 = \text{const} + \frac{RT}{n_2 F} \ln c$

при $\varphi - \psi_0 = \text{const}$, можно получить $\frac{\partial \left(\ln i + \frac{n_1 F}{RT} \psi_0 \right)}{\partial \ln c} \Big|_{\varphi - \psi_0} = 0$, откуда $\ln i + \frac{n_1 F \psi_0}{RT} = f(\varphi - \psi_0)$. Таким образом, совпадение полученных при разных c и. т. з. должно выполняться во всей области применимости уравнения (6) работы (1), т. е. при достаточно низких c и больших $-\varphi$, независимо от

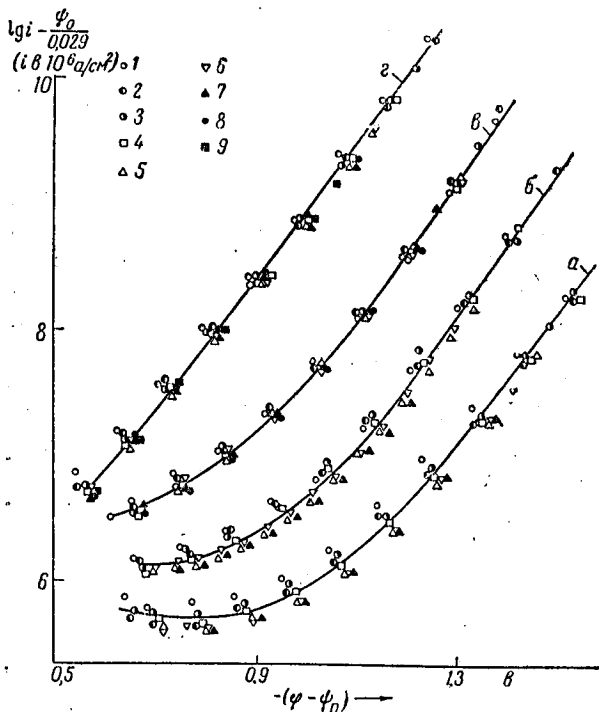


Рис. 1. Исправленные тафельские кривые электровосстановления аниона $S_2O_8^{2-}$ в растворах: а — $10^{-3}N Na_2S_2O_8$ в присутствии $LiCl + NaCl$ ($[Li^+] : [Na^+] = 10 : 1$) в концентрациях $10^{-2}N$ (1), $1,5 \cdot 10^{-2}N$ (2), $2 \cdot 10^{-2}N$ (3), $3 \cdot 10^{-2}N$ (4), $4 \cdot 10^{-2}N$ (5), $5 \cdot 10^{-2}N$ (6), $7 \cdot 10^{-2}N$ (7); б — $10^{-3}N Na_2S_2O_8$ в присутствии NaF в концентрациях $3 \cdot 10^{-3}N$ (1), $5 \cdot 10^{-3}N$ (2), $7 \cdot 10^{-3}N$ (3), $10^{-2}N$ (4), $1,5 \cdot 10^{-2}N$ (5), $2 \cdot 10^{-2}N$ (6), $3 \cdot 10^{-2}N$ (7); в — $10^{-3}N K_2S_2O_8$ в присутствии KCl в концентрациях $2 \cdot 10^{-3}N$ (1), $3 \cdot 10^{-3}N$ (2), $4 \cdot 10^{-3}N$ (3), $5 \cdot 10^{-3}N$ (4), $6 \cdot 10^{-3}N$ (5), $7 \cdot 10^{-3}N$ (6), $8 \cdot 10^{-3}N$ (7), $10^{-2}N$ (8); г — $10^{-3}N Cs_2S_2O_8$ в присутствии $CsCl$ в концентрациях 0 (1), $5 \cdot 10^{-4}N$ (2), $10^{-3}N$ (3), $1,5 \cdot 10^{-3}N$ (4), $2 \cdot 10^{-3}N$ (5), $2,5 \cdot 10^{-3}N$ (6), $3 \cdot 10^{-3}N$ (7), $4 \cdot 10^{-3}N$ (8), $5 \cdot 10^{-3}N$ (9)

в области больших $-\varphi$ приводит к $\alpha_0 = 0,16$ на фоне $LiCl$ (в согласии с величиной, полученной ранее в (8)), 0,17 на фоне KCl и 0,19 на фоне $CsCl$. На начальном участке и. т. з. на фоне $CsCl$ также имеют более крутой наклон, чем в других случаях.

Если предположить, как это делается при выводе уравнения (1), что учет ψ_0 позволяет в принципе правильно передать зависимость эффективной концентрации аниона от потенциала и объемной концентрации и что для реакции восстановления анионов при сохранении постоянства эффективной концентрации анионов должно выполняться уравнение Тафеля, то можно рассмотреть причины наблюдаемых отклонений и. т. з. от прямолинейности. Возможной причиной появления минимума на и. т. з. может быть небольшая специфическая адсорб-

допущений о детальном механизме процесса и строения двойного слоя. Иначе обстоит дело с формой и наклоном и. т. з. При сильно отрицательных φ и. т. з. в исследованных растворах прямолинейны и величина α_0 , определенная по наклону прямых, составляет $0,30 \pm 0,02$ в хорошем согласии с найденной другим методом в (2). Однако почти прямолинейный ход и. т. з. во всем исследованном интервале φ наблюдается только при восстановлении $S_2O_8^{2-}$ на фоне $CsCl$. На фоне KCl , NaF и $LiCl$ наблюдается отклонение от прямолинейности при приближении к т. н. з., которое усиливается при переходе от K^+ к Li^+ . В случае NaF и особенно $LiCl$ на исправленных кривых сохраняется минимум.

В отличие от рассмотренного процесса разряда $S_2O_8^{2-}$ и. т. з. при восстановлении $Fe(CN)_6^{3-}$ на ртути обращены вогнутостью к оси потенциалов. Наклон прямолинейных участков кривых

ция $O_2S_8^{2-}$, которая приводит к более высоким скоростям процесса вблизи т.н.з., чем можно было бы ожидать на основании чисто электростатических представлений. Другим фактором, который не учитывается при выводе уравнения (1), является дискретное строение двойного слоя. Вероятно, в первом грубом приближении его можно учесть, рассматривая отдельно взаимодействие аниона с близлежащим катионом, приводящее к образованию некоторого подобия ионной пары в двойном слое, и сохраняя для учета действия других катионов расчет ψ_0 по классической теории. Как следует из расположения и. т. з., взаимодействие с близлежащим катионом убывает в последовательности $Cs^+ > K^+ > Na^+ < Li^+$. Приближение и. т. з. к прямолинейности в случае $CsCl$ может быть объяснено как результат взаимной компенсации двух эффектов: уменьшения количества специфически адсорбированного $S_2O_8^{2-}$ с увеличением $-e$ и возрастанием при этом концентрации Cs^+ . Роль последнего фактора убывает в ряду $Cs^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$. Этот фактор определяет форму и. т. з. восстановления $Fe(CN)_6^{3-}$, который не адсорбируется специфически и несет высокий отрицательный заряд.

Величина α_0 при восстановлении $S_2O_8^{2-}$ была определена также другими способами, которые привели к результатам, согласующимся с выводами из рис. 1. На рис. 2 показано определение α_0 графическим методом Гирста⁽⁹⁾. Кривые a соединяют точки, отвечающие условию $\psi_0 = \text{const.}$ Как следует из уравнения (1), наклон этих кривых $\left(\frac{\partial \lg i}{\partial \varphi}\right)_{\psi_0} = -\frac{\alpha_0 F}{2,3RT}$ и не зависит от n_1 . На начальном участке кривые a' и a'' имеют небольшой отрицательный наклон и только прямая a''' в области больших φ приводит к $\alpha_0 = 0,30$. Кривая MN в нижней части рис. 2 представляет зависимость $\psi_0 - \varphi$ при $\lg i = \text{const.}$ При больших φ на кривой имеется прямолинейный участок, наклон которого $\left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \varphi}\right)_{\lg i} = \frac{\alpha_0}{n_1 + \alpha_0}$ при $n_1 = -2$ также дает $\alpha_0 = 0,30$.

Нами была определена зависимость скорости восстановления $S_2O_8^{2-}$ при $\varphi = \text{const.}$ от $\frac{\psi_0 F}{2,3RT}$ на фоне NaF , которая выражается прямыми линиями с наклоном 1,6 при $-0,75$ в, 1,8 при $-0,9$ в, 1,85 при $-1,1$ в, 2,0 при $-1,3$ в, 2,2 при $-1,5$ в и 2,3 при $-1,6$ в. В случае выполнения уравнения (1) наклон этот равен $(\alpha_0 - n_1)$. Полученные нами результаты расходятся с выводами Гирста⁽⁹⁾.

Рассмотрим теперь предположение, согласно которому центр заряда переходного состояния расположен на некотором постоянном расстоянии x от P_1

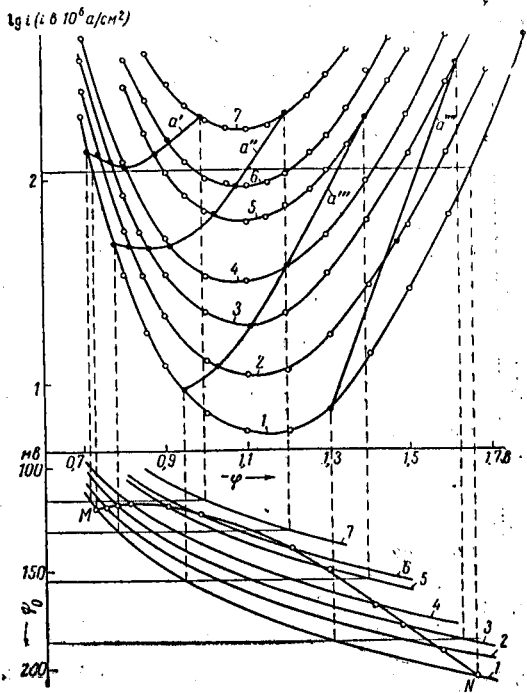


Рис. 2. Графический анализ кривых восстановления $10^{-3}N Na_2S_2O_8$ в присутствии NaF в концентрациях: 1 — $3 \cdot 10^{-3}N$, 2 — $5 \cdot 10^{-3}N$, 3 — $7 \cdot 10^{-3}N$, 4 — $10^{-2}N$, 5 — $1,5 \cdot 10^{-2}N$, 6 — $2 \cdot 10^{-2}N$, 7 — $3 \cdot 10^{-2}N$

в диффузной части двойного слоя. На рис. 3 приведены и. т. з. восстановления $10^{-3} N Cs_2S_2O_8$ в присутствии $2 \cdot 10^{-3} N CsCl$, рассчитанные при таком предположении для различных λ . Соответствующие величины ψ_x были найдены по теории Гуи. При вынесении центра реагирующей частицы с P_T в глубь раствора происходит вначале постепенное уменьшение наклона и. т. з. Однако вплоть до расстояния в $\sim 0,6 \text{ \AA}$ изменение наклона невелико и все еще находится в пределах ошибок опыта. В дальнейшем наряду с уменьшением наклона происходит искривление и. т. з. Таким образом, если предположить, что постоянство α отражает некоторую реальную закономерность, необходимо исключить допущение о расстояниях между центром заряда и P_T , превышающих $\sim 3-4 \text{ \AA}$ в случае $S_2O_8^{2-}$. И. т. з. восстановления $Fe(CN)_6^{3-}$ удастся выпрямить, если предположить, что реакция протекает на расстоянии $\sim 10 \text{ \AA}$ от P_T . Так как при этом получается неправдоподобно малое $\alpha \approx 0,05$, то для выяснения физического смысла полученного результата требуется дальнейшее исследование.

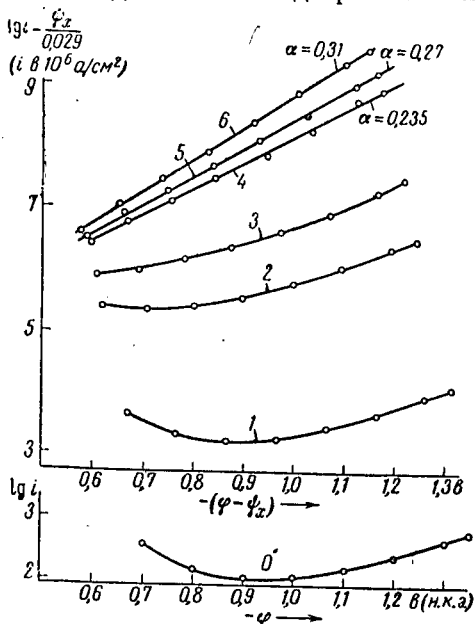


Рис. 3. Зависимость скорости восстановления $10^{-3} N Cs_2S_2O_8$ в присутствии $2 \cdot 10^{-3} N CsCl$ от потенциала (0) и исправленные тафелевские кривые, рассчитанные в предположении, что центр частицы в переходном состоянии расположен на расстояниях 55,4А (1), 11,08А (2), 5,54А (3), 1,108А (4), 0,554А (5) от внешней плоскости Гельмгольца и на внешней плоскости Гельмгольца (6)

между центром заряда в переходном состоянии и P_T к толщине плотной части двойного слоя. Из уравнения (4) следует, что и. т. з. должна оставаться прямолинейной при $\lambda > 0$, если она прямолинейна при $\lambda = 0$. Однако величина наклона и. т. з. должна убывать в случае катионов и возрастать в случае анионов. Так, при $n_1 = 1$, $\alpha_0 = 0,50$ и $\lambda = 0,50$ величина α составит 0,25. При $\lambda = 0,08$, $n_1 = -2$ и $\alpha_0 = 0,30$ величина α оказывается равной 0,50, а при $n_1 = -3$ и $\alpha_0 = 0,16$ величина $\alpha = 0,50$ может быть получена при $\lambda = 0,097$. Таким образом, определение α в высокой степени зависит от допущений о положении центра заряда переходного состояния в плотном слое.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Институт электрохимии Академии наук СССР

Поступило
18 VII 1962

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, ДАН, 147, № 2 (1962). ² А. Н. Фрумкин, Г. М. Флориданович, ДАН, 80, 907 (1951). ³ К. Asada, P. Delahay, A. Sundagat, J. Am. Chem. Soc., 83, 3396 (1961). ⁴ D. Grahame, J. Am. Chem. Soc., 76, 4819 (1954). ⁵ Б. Б. Дамаскин, Диссертация, МГУ, 1959. ⁶ В. С. Багоцкий, ДАН, 58, 1387 (1947). ⁷ Э. А. Мазниченко, Б. Б. Дамаскин, З. А. Иофа, ДАН, 138, 1377 (1961). ⁸ А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Н. В. Николаева-Федорович, ДАН, 128, 1006 (1959); О. А. Петрий, Н. В. Николаева-Федорович, ЖФХ, 35, 1999 (1961). ⁹ L. Gierst, Transactions of the Symposium on Electrode Processes, Philadelphia, May 1959, Wiley, N. Y., 1961, p. 109. ¹⁰ А. Н. Фрумкин, Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, 1, 1961, p. 65.