

МЕХАНИЗМ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА И ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

В. С. Багоцкий и И. Е. Яблокова

Электрохимические реакции, как правило, имеют довольно сложную природу. Это относится даже к таким на первый взгляд простым реакциям, как реакции катодного выделения водорода или катодного восстановления молекулярного кислорода. Как показывают многочисленные исследования, такая сложность обусловлена большим числом промежуточных стадий, сопровождающих процесс электрохимического превращения. В этих реакциях сочетаются химические стадии, протекающие по обычным законам химической кинетики, и электрохимические стадии, в которых проявляются своеобразные специфические закономерности. Скорость электрохимических реакций зависит от большого числа факторов (материал электрода, природа раствора электролита, температура, величина потенциала электрода и др.), влияющих на всю реакцию в целом или на отдельные ее стадии.

Ряд кинетических закономерностей, связанных с реакцией выделения водорода на отдельных электродах, можно считать хорошо установленными. К их числу относится, например, зависимость потенциала электрода или величины перенапряжения реакции от плотности поляризующего тока, зависимость перенапряжения от температуры и другие. Эти вопросы изучены и решены также для ряда других реакций.

Однако некоторые другие вопросы вызывают разногласия между различными исследователями и частично остаются спорными до настоящего времени. Это относится в первую очередь к важному вопросу о зависимости скорости электрохимической реакции от концентрации реагирующих веществ или вообще от состава раствора электролита. Несмотря на чрезвычайную важность этого вопроса для выяснения механизма реакции и на многочисленные исследования, вплоть до самого последнего времени этот вопрос не получил точного и однозначного решения. Пользуясь терминологией химической кинетики, можно сказать, что для большинства электрохимических реакций до сих пор даже не установлен порядок реакции.

В более старых электрохимических работах господствовало представление, что величина перенапряжения для реакции катодного выделения водорода не зависит от состава раствора и, в частности, от концентрации водородных ионов или величины рН. Этот взгляд был высказан еще Тафелем [1] в 1905 г.; впоследствии он был подтвержден в ряде исследований английских электрохимиков. Согласно работам Боудена [2], перенапряжение водорода в буферных растворах в интервале рН от 1 до 7 практически не зависит от рН. Эти представления в дальнейшем прочно вошли в учебники и обзорную литературу и были использованы также как

поддержка или обоснование некоторых теорий водородного перенапряжения, выдвинутых, главным образом, английскими и американскими электрохимиками. Указанные выводы легли, в частности, в основу теории Эйринга, Глестона и Лейдлера [3], подробная критика которой была дана А. Н. Фрумкиным [4]. В таком же духе этот вопрос решался в теории Хиклинга и Солта [5], опубликованной в 1941—1942 гг.

В противоречии с упомянутыми работами находится ряд других исследований, в которых была наблюдена вполне отчетливая и закономерная зависимость величины перенапряжения от состава раствора. Такая зависимость была отмечена в работах Гейровского и сотрудников [6], а также в многочисленных работах советских электрохимиков [7].

Чем вызвано такое расхождение опытных данных разных исследователей и чем вызван тот факт, что даже для такой хорошо изученной реакции, как реакция катодного выделения водорода, до недавнего времени однозначно не был определен порядок реакции, вследствие чего не мог быть выяснен механизм этой реакции?

Помимо причин чисто методического характера (большинство более старых работ — в том числе работа Боудена — в сильной степени обесценены неправильной и недостаточно чистой постановкой опытов), здесь еще играет роль то обстоятельство, что в электрохимических реакциях, являющихся по своей природе гетерогенными, понятие концентрации реагирующих компонентов в реакционной зоне не является вполне определенным. На эту концентрацию влияют силы взаимодействия между поверхностью электрода и реагирующими частицами химического, адсорбционного или электростатического характера. Трудности усугубляются тем, что поверхность твердого электрода чаще всего неоднородна и содержит участки с различными свойствами. Связь между скоростью реакции и концентрацией реагирующих компонентов может быть установлена в большинстве случаев лишь после предварительного учета всех этих осложняющих факторов.

По этой причине для выяснения механизма реакций наряду с поляризационными измерениями большое значение имеют разнообразные измерения другого характера, дающие сведения о структуре двойного электрического слоя на поверхности электрода и об адсорбции ионов, атомов или молекул на поверхности. Сюда относятся, в частности, измерения емкости, электрокапиллярные измерения и другие электрохимические и неэлектрохимические измерения. Ртутный электрод во многих отношениях является идеальным объектом для изучения механизма электрохимических реакций. Это связано отчасти с тем, что поверхность ртутного электрода абсолютно гладкая и однородная и легко может быть получена в совершенно чистом состоянии. Основная ценность ртутного электрода заключается, однако, в том, что строение его поверхностного слоя может быть изучено упомянутыми методами с большой степенью совершенства. Ни для одного другого электрода мы не располагаем в настоящее время такими подробными сведениями о структуре двойного слоя и о величине адсорбции различных веществ, как для ртутного электрода. Эти сведения облегчают истолкование опытных результатов и позволяют вывести обоснованные теоретические заключения о механизме реакции. Выводы из экспериментальных данных, полученные для ртутного электрода, не ограничиваются рамками этого электрода; в ряде случаев эти выводы, с соответствующими добавлениями или изменениями, можно перенести и на другие электроды. Поэтому эти выводы играли большую роль в развитии наших представлений о кинетике и о механизме электрохимических реакций.

Настоящая работа преследует цель показать, как на основании результатов поляризационных измерений в растворах различного состава и на основании других электрохимических измерений может быть раскрыт механизм некоторых электрохимических реакций, в частности реакций катодного выделения водорода и восстановления кислорода.

ПРИМЕНЕНИЕ КАПЕЛЬНОГО РТУТНОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ НЕОБРАТИМЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Экспериментальная часть работы включает поляризационные измерения, выполненные с помощью стационарного и капельного ртутных электродов. Измерения проводились с соблюдением требований, предъявляемых к современному электрохимическому эксперименту.

Вопрос о применении капельного ртутного электрода для изучения кинетики электрохимических реакций требует некоторого пояснения. Как известно, такой электрод часто применяется в разнообразных электрохимических исследованиях, являясь основой широко распространенного метода полярографического анализа. Теория этого электрода была разработана для обратимых электрохимических реакций, т. е. для таких реакций, скорость которых на поверхности капельного электрода лимитируется только скоростью диффузии компонентов, но не замедленностью самой электродной реакции. Эта теория, развитая в свое время Ильковичем [8], не может быть распространена на необратимые реакции. Для того чтобы при изучении указанных выше реакций все же иметь возможность воспользоваться всеми преимуществами капельного электрода, необходимо было подвергнуть анализу условия, возникающие на его поверхности при течении необратимой реакции.

При протекании обратимой реакции на капельном электроде во время роста капли концентрация компонентов вблизи поверхности электрода c^s и потенциал электрода ϕ сохраняют постоянное значение. Плотность диффузионного тока к поверхности капельного электрода уменьшается обратно пропорционально квадратному корню из времени, протекшего от начального момента роста капли, т. е.

$$\phi = \text{const}, c^s = \text{const}, i = \frac{k}{\sqrt{t}}. \quad (1)$$

Эти требования одновременно удовлетворяются только для обратимых реакций, для которых при постоянном значении c^s потенциал электрода не зависит от плотности тока. В случае необратимых реакций, для которых потенциал является функцией плотности тока и при постоянном значении c^s , эти три условия несовместимы.

Для необратимых реакций первого порядка связь между поверхностной концентрацией, потенциалом и плотностью тока может быть представлена в виде $i = \Phi c^s$, где $\Phi = \Phi(\phi)$ — функция потенциала. С другой стороны, на основании законов диффузионной кинетики $i = nFD \left(\frac{dc}{dr} \right)_s$. Отсюда мы получаем уравнение, выражающее краевое условие на поверхности электрода:

$$c^s = \frac{nFD}{\Phi} \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_s; \quad (2)$$

вместо более простого краевого условия $c^s = \text{const}$ для обратимой реакции.

Интегрирование дифференциального уравнения диффузии к поверхности капельного электрода с таким краевым условием представляет

собой довольно трудную математическую задачу. Она была впервые решена В. Г. Левичем и Н. Н. Мейманом [9]. На основании этого решения был разработан метод количественного учета концентрационной поляризации на капельном ртутном электроде при течении необратимой реакции первого порядка [10]. На рис. 1, на примере реакции катодного выделения водорода, результаты расчета сопоставлены с опытными данными. Кружочками представлены опытные точки полярографической кривой выделения водорода, снятые с большой тщательностью. Сплошная линия соответствует полярографической кривой выделения водорода, вычисленной указанным путем. Для расчета были использованы значения постоянных в уравнении перенапряжения водорода, определенные на стационарном

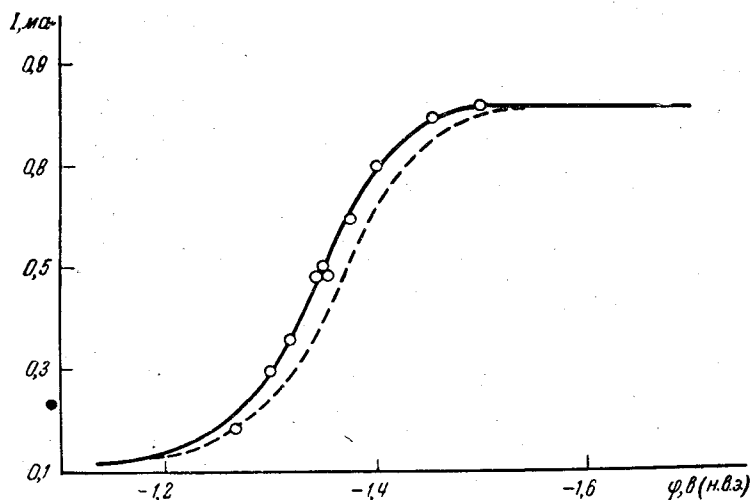


Рис. 1. Полярографическая кривая выделения водорода.

ртутном электроде. Наблюдающееся хорошее совпадение опытных точек и вычисленной (сплошной) кривой указывает на правильность тех допущений, которые были положены в основу указанного метода расчета. Этим самым доказана применимость капельного ртутного электрода для количественного исследования кинетики необратимых электрохимических процессов первого порядка. Для сравнения на рис. 1 пунктиром представлена кривая, вычисленная с использованием допущений, записанных в равенствах (1) и справедливых только для обратимых реакций. Такой приближенный расчет дает кривую, сдвинутую на 20—30 мв в отрицательную сторону по сравнению с опытными точками.

РЕАКЦИЯ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

На стационарном ртутном электроде снимались поляризационные кривые процесса выделения водорода в растворах разнообразного состава. Общая концентрация электролита (1—1-валентного) менялась от 1 до 10^{-3} экв/л. Значение pH раствора изменялось от 1 до 7. Результаты этих измерений [11] могут быть резюмированы следующим образом:

1) При постоянной общей концентрации электролита перенапряжение уменьшается примерно на 55 мв при десятикратном увеличении концентрации водородных ионов.

2) При постоянном значении рН перенапряжение увеличивается на 55 мв при десятикратном увеличении общей концентрации электролита.

3) Независимость перенапряжения от состава раствора и от рН наблюдается только в чистых растворах сильных кислот, т. е. в растворах, не содержащих посторонних электролитов, например нейтральных солей. Эта независимость перенапряжения от рН раствора не является характерной особенностью процесса выделения водорода, а является следствием противоположного действия двух различных факторов [(1) и (2)].

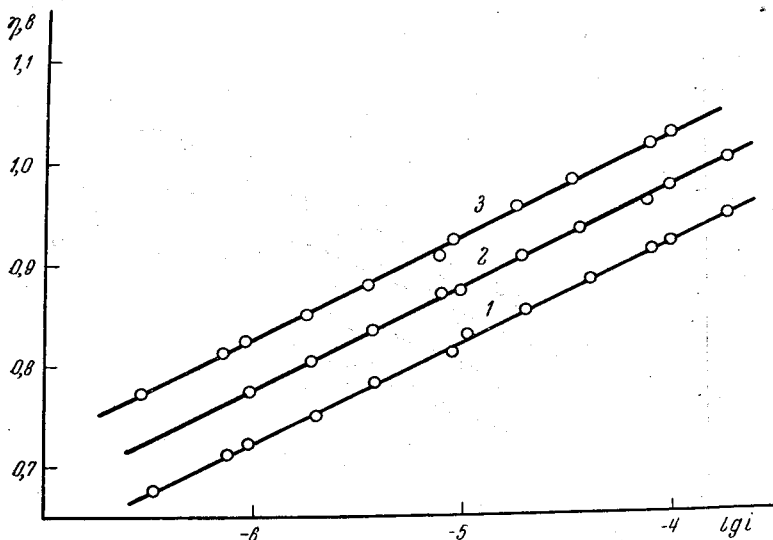
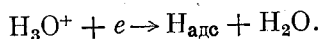


Рис. 2. Кривые водородного перенапряжения в растворах $HCl + KCl$.
Общая концентрация 1-валентного электролита — 0,1 экв/л $[HCl]$:
1 — 0,1 н.; 2 — 0,01 н.; 3 — 0,001 н.

Как было показано А. Н. Фрумкиным [12] еще в 1933 г., можно предсказать точно такие же закономерности, если строго учитывать влияние структуры двойного электрического слоя на кинетику замедленной стадии процесса выделения водорода — стадии разряда иона водорода:



Полученные экспериментальные данные для ртутного электрода могут служить обоснованием основных предпосылок теории водородного перенапряжения Фрумкина и количественным подтверждением ее выводов. С помощью уравнения, вытекающего из этой теории, может быть вычислено уравнение поляризационной кривой в любом растворе, если известно уравнение такой кривой в каком-либо одном растворе. Величины, которые необходимы для такого пересчета, связаны только со строением двойного электрического слоя и могут быть получены из независимых измерений. В частности, в нашей работе для определения степени диффузности двойного слоя были частично использованы данные электрокапиллярных измерений и измерений тока заряжения.

Согласно теории Фрумкина, уравнение для величины перенапряжения выделения водорода из кислых растворов на электродах типа ртутного

или свинцового (с малой адсорбцией атомарного водорода) имеет вид

$$\eta = a + \frac{1-\alpha}{\alpha} \psi_1 - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{RT}{\alpha F} \ln i, \quad (3)$$

где a и α — постоянные, ψ_1 — потенциал на расстоянии ионного радиуса от поверхности электрода (потенциал диффузной части двойного слоя), а остальные обозначения имеют обычный смысл. По данным измерений в 0,1 н. HCl постоянные в уравнении (3) для ртутного электрода имеют

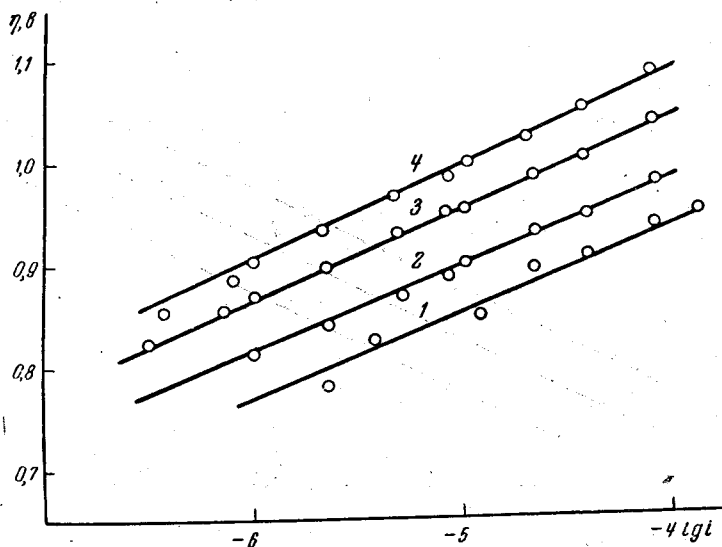


Рис. 3. Кривые водородного перенапряжения в растворах 0,001 н. HCl+KCl.

Общая концентрация 1 — 1-валентного электролита: 1 — 0,001 н.; 2 — 0,01 н.; 3 — 0,1 н.; 4 — 1,0 н.

значения $a = 1,460$ в и $\alpha = 0,50$. На рис. 2 и 3 для ряда растворов различных концентраций соляной кислоты и индифферентного электролита (KCl) сопоставлены вычисленные кривые перенапряжения (сплошные линии) и опытные значения (кружочки). За исключением более концентрированных растворов среднее отклонение опытных данных от вычисленных по теории не превышает 2 — 4 мв, т. е. лежит в пределах точности измерений.

Результаты нескольких серий измерений представлены на рис. 4. На этом рисунке для удобства сравнения с данными для других реакций по оси ординат отложена величина потенциала электрода, а не величина перенапряжения; по оси абсцисс отложен pH раствора. Каждая точка соответствует значению потенциала для данного раствора при плотности тока $i = 10^{-4}$ а/см². Из этого рисунка видно, что при изменении pH от 1 до 7 электродный потенциал меняется на 660 мв, что соответствует увеличению перенапряжения на 330 мв. Такой сильный сдвиг ярко характеризует несостоятельность упомянутых выше представлений о независимости перенапряжения от состава раствора. Зависимость величины перенапряжения от pH раствора и от концентрации индифферентных солей в пределах ошибок опыта полностью соответствует уравнению (3).

Основной вывод, который вытекает из сопоставления результатов поляризационных измерений и данных по структуре поверхностного слоя, заключается в том, что во всех исследованных растворах величина плотности тока (скорости реакции) является пропорциональной концентрации ионов водорода в поверхностном слое, т. е. что реакция катодного выделения водорода протекает как реакция первого порядка.

Иные соотношения наблюдаются в щелочных растворах. Величина перенапряжения увеличивается с ростом pH раствора до некоторого предельного значения (достигаемого в области нейтральных растворов), а

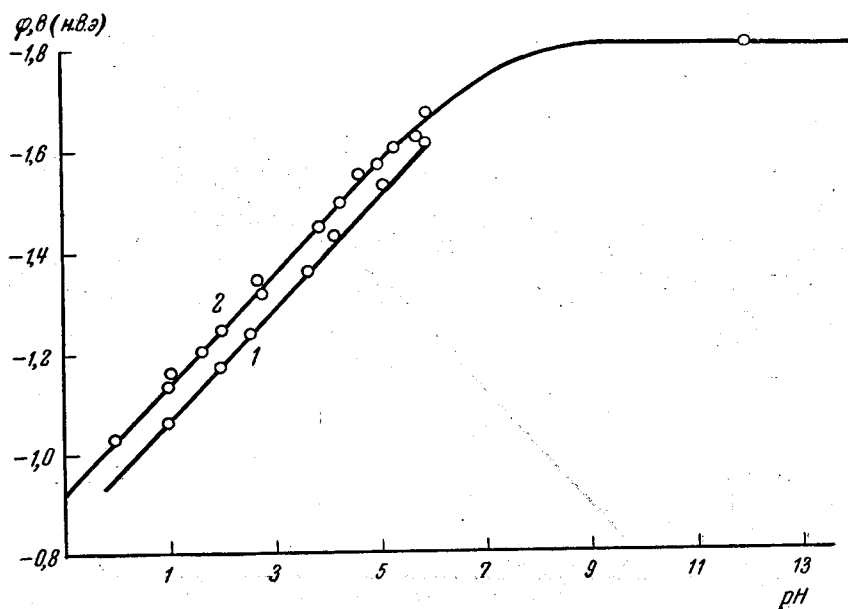
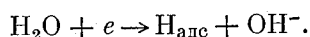


Рис. 4. Зависимости потенциала восстановления водорода на ртутном электроде от pH раствора.

Общая концентрация электролита: 1 — 0,03 экв/л; 2 — 0,33 экв/л

затем опять снижается. Как было доказано в ряде работ [13], такая картина связана с тем, что при высоких значениях pH, наряду с реакцией разряда водородных ионов, происходит реакция выделения водорода из молекул воды; молекула воды служит в данном случае источником, из которого под влиянием электрического поля электрода отщепляются протоны:



Течение параллельного процесса ионизации воды как раз и приводит к независимости потенциала восстановления от pH или, что то же самое, к снижению перенапряжения при увеличении pH. Исходя из теории замедленного разряда, этот эффект может быть учтен количественно. На рис. 4 кривая 2 изображает теоретическую зависимость потенциала восстановления водорода от pH для всего интервала pH. К сожалению, на ртутном электроде в щелочных растворах невозможны прямые измерения водородного перенапряжения из-за одновременного разряда ионов щелочных металлов с образованием амальгамы. Однако величина перенапряжения в щелочных растворах может быть вычислена косвенным путем из данных по кинетике разложения амальгам щелочных металлов водными

растворами [14]. Полученные данные очень хорошо согласуются с изображенной на рис. 4 теоретической зависимостью.

В ходе нашей работы было показано, что наряду с ионами H_3O^+ и молекулами H_2O , некоторые другие вещества также могут служить источниками протонов при выделении водорода. Было показано, что присутствие солей аммония в растворах со значением pH, близким к 5, снижает величину перенапряжения водорода. Это снижение не может быть объяснено влиянием ионов NH_4^+ на реакцию разряда ионов водорода, так как в случае адсорбции на поверхности электрода ионы NH_4^+ должны

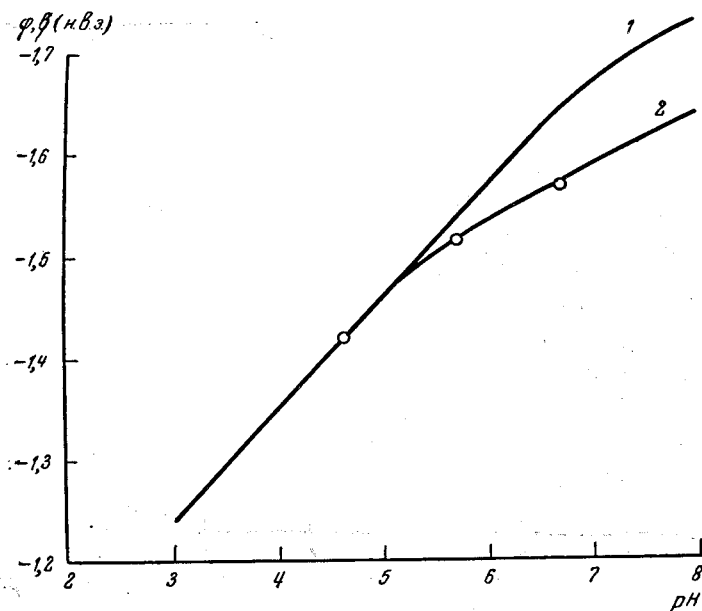
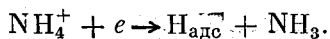


Рис. 5. Зависимость потенциала восстановления водорода на ртутном электроде от pH раствора:

1 — в отсутствие солей аммония; 2 — в растворе, содержащем 0,2 экв/л NH_4^+

были бы действовать в обратном направлении, т. е. увеличивать перенапряжение. Более оправдано предположение, что на поверхности электрода, наряду с другими, возможна электрохимическая реакция



При некоторых предположениях скорость этой реакции может быть вычислена, исходя из константы диссоциации иона аммония. Такой расчет показывает, что скорость этой реакции становится соизмеримой со скоростью остальных реакций в области pH от 5 до 9. По этой причине можно ожидать снижения перенапряжения в присутствии солей аммония как раз в этом интервале pH, что и подтверждается на опыте. На рис. 5 кривая 2 соответствует зависимости потенциала выделения водорода от pH, вычисленной теоретически для растворов, содержащих ионы аммония; опытные точки изображены кружочками.

РЕАКЦИЯ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

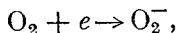
Реакция катодного восстановления кислорода изучена в меньшей степени, чем реакция выделения водорода, хотя во многих отношениях эта реакция представляет несомненный теоретический и практический интерес.

Как известно, процесс восстановления кислорода в воду протекает на ряде электродов, в том числе и на ртутном, в виде двух отдельных ступеней, которые могут быть осуществлены и изучены независимо друг от друга: первая ступень — восстановление кислорода в перекись водорода и вторая ступень — восстановление перекиси водорода в воду. Обе эти ступени мы рассмотрим в отдельности.

При изучении кинетики первой ступени восстановления кислорода бросается в глаза резкое различие кинетических закономерностей в кислых и в щелочных растворах.

В кислых растворах наклон поляризационных кривых, т. е. величина коэффициента $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \lg i}\right)$ составляет примерно -120 мв. Примерно такую же величину, но с обратным знаком, имеет коэффициент $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \lg p_{O_2}}\right)$, выражающий зависимость потенциала восстановления от давления кислорода или от его концентрации в растворе. В щелочных растворах величины этих коэффициентов в три-четыре раза меньше [15]. Другое различие заключается в том, что в кислых растворах величина потенциала восстановления не зависит от pH раствора, а в щелочных растворах потенциал сдвигается по мере роста pH в отрицательную сторону.

Явления в кислых растворах могут быть хорошо объяснены предположением, что замедленной является стадия присоединения электрона к молекуле кислорода



в ходе которой образуется отрицательно заряженный молекулярный ион O_2^- , который в дальнейшем реагирует с присоединением ионов водорода и второго электрона и переходит в молекулу перекиси водорода. Действительно, из указанных кинетических закономерностей вытекает, что реакция протекает как реакция первого порядка. В самой замедленной стадии, как это следует из независимости потенциала восстановления от pH раствора, ионы водорода участия не принимают.

Сложное обстоит дело с щелочными растворами. Низкое значение коэффициентов для необратимой реакции можно было бы объяснить тем, что замедленной является стадия присоединения второго электрона, а не первого. Такое представление выдвинуто в частности А. И. Красильщиковым [16] для объяснения аналогичных явлений, наблюдающихся на серебряном электроде. В ходе наших исследований было, однако, показано, что по крайней мере для ртутного электрода более естественное и оправданное объяснение может быть найдено другим путем.

Как вытекает из анализа полярографических кривых, процесс восстановления кислорода в щелочных растворах происходит в условиях, близких к равновесным. На рис. 6 приведена полярографическая кривая восстановления кислорода в щелочном растворе, содержащем небольшое количество перекиси водорода. Нижняя часть кривой (анодная волна) соответствует процессу окисления перекиси в кислород. Из рисунка видно, что катодная и анодная ветвь образуют одну единственную волну и переходят друг в друга без образования промежуточной ступени. Это является

первым признаком обратимости электрохимической реакции. Потенциал в точке пересечения оси абсцисс (т. е. бесточный потенциал ртутного электрода), как показывает расчет, почти в точности совпадает с термодинамическим значением равновесного потенциала системы кислород — перекись водорода при данном рН.

Обратимость системы $O_2 - H_2O_2$ в щелочных растворах указывает на то, что наряду с реакцией восстановления кислорода необходимо учитывать и обратную реакцию окисления перекиси водорода [17].

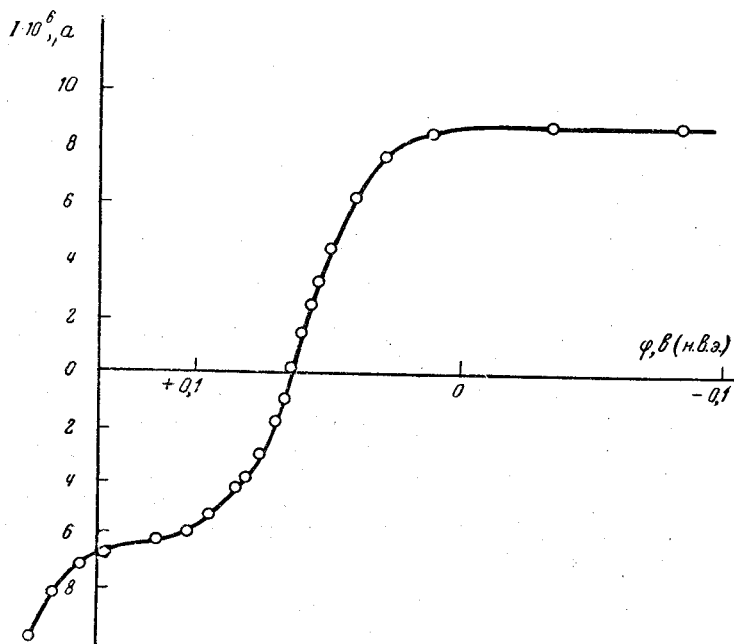


Рис. 6. Поларографическая кривая восстановления кислорода в растворе, содержащем $2,2 \cdot 10^{-3}$ экв/л H_2O_2 и насыщенном кислородом; рН = 13,3.

Скорость прямой катодной реакции может быть выражена уравнением

$$\bar{i} = k_1 \cdot p_{O_2} \cdot e^{-\frac{\alpha F \varphi}{RT}} \quad (4)$$

Поскольку скорости прямой и обратной реакции при равновесном потенциале равны, скорость обратной реакции должна подчиняться уравнению

$$\bar{i} = k_2 \cdot \frac{[H_2O_2]}{[H^+]^2} \cdot e^{\frac{\beta F \varphi}{RT}}, \quad (5)$$

где $\alpha + \beta = 2$ и k_2 может быть выражено через k_1 и нормальный потенциал системы $O_2 - H_2O_2$.

В кислых растворах восстановление кислорода происходит со значительным перенапряжением и поэтому скорость обратной реакции исчезающе мала. Однако по мере роста рН, т. е. уменьшения $[H^+]$, скорость обратной реакции возрастает. Равновесный потенциал системы $O_2 - H_2O_2$, который в кислых растворах был значительно более положителен, чем

потенциал восстановления, сдвигается при этом в отрицательную сторону. При некотором значении рН скорости обеих реакций становятся соизмеримыми и равновесный потенциал приближается к значению потенциала восстановления — система принимает равновесное состояние.

Необходимо подчеркнуть, что такой переход реакции от необратимой к обратимой является следствием того механизма, который мы приняли для нее в области кислых растворов. При тех значениях потенциала, которые наблюдаются в кислой области, такой переход должен по термодинамическим причинам наступать при значении рН, близком к 9. В более щелочных растворах ход поляризационной кривой определяется уже закономерностями концентрационной поляризации. В частности, при увеличении рН раствора потенциал восстановления должен меняться по такой же зависимости, как и потенциал равновесного окислительно-восстановительного электрода системы кислород — перекись водорода.

Эти соотношения можно сформулировать в количественном виде, если пользоваться обычными выражениями для кинетики электрохимических и диффузионных стадий. В окончательное выражение, наряду с коэффициентами диффузии компонентов, входят только такие постоянные, которые относятся к реакции $O_2 + e \rightarrow O_2^-$ и которые могут быть определены из опыта. Определяя эти константы из одного единственного измерения в кислой области, можно вычислить поляризационные кривые в растворах любого состава, причем переход от одной зависимости к другой при определенном значении рН вытекает как логическое следствие приведенных рассуждений.

Окончательное уравнение имеет вид

$$i = \frac{i_d}{1 + \frac{x_1}{k_1} \cdot e^{\frac{x_1 F \varphi}{RT}} + \frac{x_1 k_2}{x_2 k_1} \frac{[H_2O_2]}{[H^+]^2} \cdot e^{\frac{2F \varphi}{RT}}}, \quad (6)$$

где x_1 и x_2 — константы диффузионного тока O_2 и H_2O_2 .

На рис. 7 приведена кривая зависимости потенциала полуволны от рН для процесса восстановления кислорода на капельном ртутном электроде: сплошная кривая — вычисленная, кружочки — опытные данные. Как видно, теория передает не только общий характер опытных закономерностей, но правильно отражает даже такие детали, как перелом на участке линейной зависимости $\varphi_{1/2}$ от рН при значении рН, близком к 11,5. Этот перелом обусловлен диссоциацией перекиси водорода при больших значениях рН.

Следует отметить, что явление перехода системы $O_2 - H_2O_2$ в обратимое состояние при увеличении рН является, повидимому, довольно общим и наблюдается также и на других электродах (например, на угольном). Предположение о том, что в щелочном растворе электрохимическая реакция сохраняет свою необратимость, может быть обосновано только при допущении более глубокого изменения механизма реакции.

Интересно отметить влияние поверхностно-активных анионов на процесс восстановления кислорода. Как вытекает из теории, в отличие от реакции выделения водорода, адсорбирующиеся на электроде анионы, например, ионы галоидов, должны сильно замедлять реакцию восстановления кислорода, т. е. сдвигать потенциал в отрицательную сторону. Это явление связано с действием отрицательных зарядов на величину энергии активации реакции $O_2 + e \rightarrow O_2^-$. Как видно из рис. 7, такое действие ионов Cl^- и Br^- действительно наблюдается в кислых растворах. В щелочных растворах, в которых реакции равновесны, поверхностно-активные

анионы не должны влиять на величину потенциала, что также подтверждается опытом. Лишь при большой концентрации очень активных анионов, например CN^- , реакция может замедлиться настолько, что обратимость ее в щелочных растворах нарушается и потенциал восстановления, как было показано в измерениях И. А. Багоцкой, сильно сдвигается в отрицательную сторону [18].

Вторая ступень реакции восстановления кислорода — переход H_2O_2 в воду, в отличие от других реакций, характеризуется очень высокими значениями коэффициентов $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \lg i}\right)$ и $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \lg c_{\text{H}_2\text{O}_2}}\right)_i$; по абсолютной величине они примерно равны 220—230 мв. Не затрагивая вопроса о том, чем теоретически объясняются такие значения этих постоянных, мы более подробно

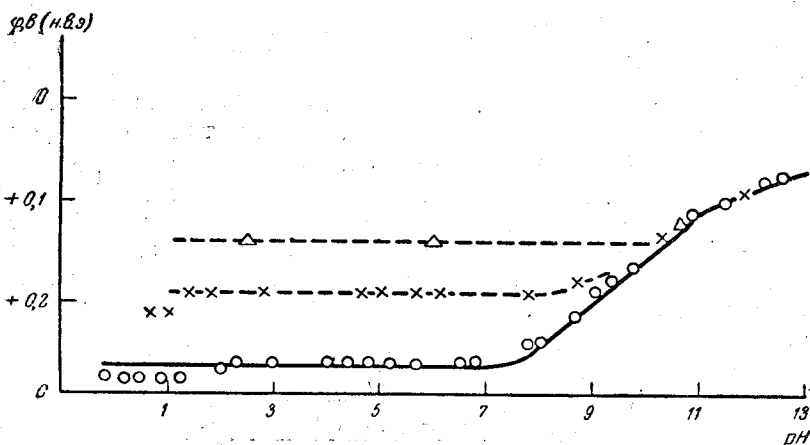


Рис. 7. Зависимость потенциала восстановления кислорода на ртутном электроде от pH раствора

○ — раствор, содерж. 0,9 экв/л Na_2SO_4 ; × — раствор, содерж. 0,9 экв/л KCl ; △ — раствор, содерж. 0,45 экв/л KBr

рассмотрим зависимость, связывающую потенциал восстановления с pH раствора (рис. 8).

В данном случае мы встречаемся с картиной, внешне очень похожей на ту, которая наблюдалась для случая восстановления кислорода: в кислых растворах — независимость φ от pH, в щелочных растворах сдвиг потенциала в отрицательную сторону. Такое сходство, однако, чисто внешнее; в отличие от системы $\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}_2$ в рассматриваемой области потенциалов система $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ даже в щелочных растворах очень далека от равновесного состояния. Кроме того, в отличие от кислорода коэффициенты поляризационных кривых при переходе в щелочную область почти не меняются.

Как и для случая кислорода, все закономерности в кислой области могут быть объяснены тем, что замедленной является стадия присоединения электрона к реагирующей частице (т. е. к молекуле H_2O_2). Так как эта стадия протекает без участия иона H^+ , потенциал восстановления не должен зависеть от pH раствора. Эта независимость сохраняется вплоть до значения pH, близкого к 11. При этом значении начинает сказываться диссоциация H_2O_2 и концентрация недиссоциированных молекул уменьшается. Наблюдающаяся одинаковая зависимость потенциала восстановления от концентрации водородных ионов (при $\text{pH} > 12$) и от концентрации

перекиси водорода наводит на мысль, что все изменения в щелочных растворах обусловлены только диссоциацией молекул. Согласно этой точке зрения, в щелочных растворах, равно как и в кислых, восстанавливаются только недиссоциированные молекулы перекиси водорода, но не ионы HO_2^- , которые отталкиваются от отрицательно заряженной поверхности электрода.

Вычисленная на основании этого предположения зависимость потенциала восстановления от pH и в этом случае хорошо совпадает с опытными данными (см. рис. 8), что указывает на правильность сделанных допущений.

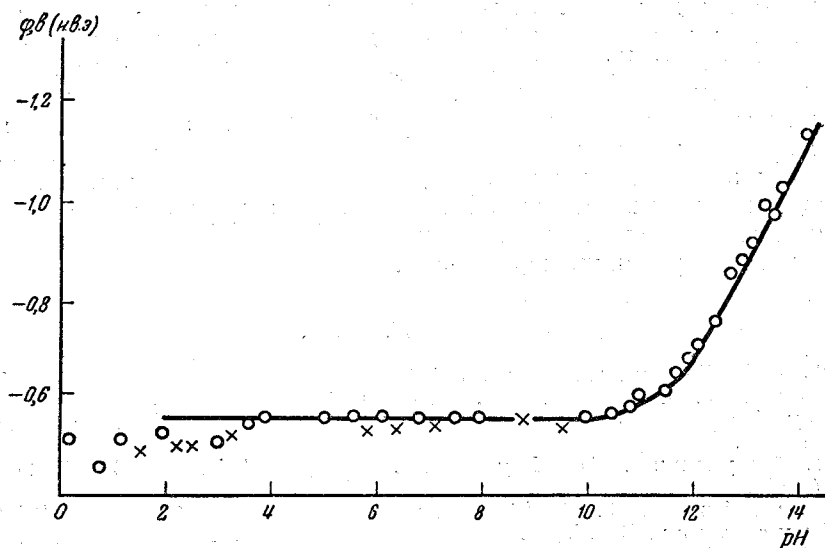


Рис. 8. Зависимость потенциала восстановления перекиси водорода на ртутном электроде от pH раствора:

○ — раствор, содерж. Na_2SO_4 ; × — раствор, содерж. KCl

Интересно отметить, что в этом случае поверхностно-активные анионы даже в кислой области не меняют величину потенциала восстановления. Этого естественно было ожидать, так как в соответствии с результатами электрокапиллярных и других измерений при столь отрицательных потенциалах происходит десорбция анионов с поверхности электрода.

ВЫВОДЫ

В настоящем кратком сообщении рассматривались некоторые вопросы кинетики отдельных реакций катодного восстановления, в особенности вопросы, связанные с влиянием состава раствора на эти реакции.

Во всех трех разобранных реакциях наблюдаются некоторые общие черты; наблюдаются, однако, и некоторые различия. Можно считать однозначно доказанным, что на ртутном электроде в кислых растворах механизм этих реакций определяется замедленной стадией присоединения электрона к молекуле или иону реагирующего вещества. Образовавшиеся малоустойчивые промежуточные продукты путем дальнейших реакций превращаются в устойчивые конечные продукты реакции. Эти последующие стадии превращения, повидимому, уже не сказываются на общей кинетике реакции.

В щелочных растворах кинетические закономерности реакций меняются. В случае водорода это обусловлено изменением механизма реакции, в случае кислорода — изменением соотношения скоростей отдельных стадий электродного процесса, а в случае перекиси водорода — уменьшением концентрации реагирующих частиц в реакционной зоне.

Приведенные данные показывают, что несмотря на такое различие во всех трех случаях результаты опыта могут быть с достаточной полнотой объяснены на основании небольшого числа допущений. Все эти допущения, как правило, достаточно обоснованы и подтверждаются независимыми опытными данными. Значительный успех может быть, в частности, достигнут распространением на другие реакции предложенного А. Н. Фрумкиным метода учета влияния структуры двойного слоя на кинетику электрохимических реакций.

Задача дальнейших исследований в этой области заключается в подробном изучении других электрохимических реакций восстановления или окисления, в выявлении всех специфических особенностей таких реакций и в определении их механизма. Решение этой задачи несомненно может способствовать более планомерному и более сознательному использованию таких реакций в различных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Tafel. Z. phys. Chem., 50, 641 (1905).
2. F. Bowden. Trans. Far. Soc., 24, 473 (1929).
3. H. Eyring, S. Glasstone and K. Laidler. J. Chem. Phys., 7, 1053 (1939).
4. А. Н. Фрумкин. Acta Physicochim. URSS, 12, 481 (1940); ЖФХ, 24, вып. 2, 244 (1950).
5. A. Hickling and F. Salt. Trans. Far. Soc., 37, 333 (1941); 38, 474 (1942).
6. J. Heyrovsky. Rec. Trav. Chim., 44, 499 (1929); Р. Негассуменко и J. Šlenskik. Z. phys. chem. A 149, 123 (1930).
7. С. Д. Левина и В. А. Заринский. ЖФХ, 9, 621; 10, 586 (1937); З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин. ЖФХ, 18, 268 (1944).
8. D. Ilkovič. Coll. Trav. chim. CSR, 6, 498 (1934).
9. Н. Н. Мейман. ЖФХ, 22 (1948).
10. В. С. Багоцкий. ЖФХ, 22, 1466 (1948).
11. В. С. Багоцкий. ДАН СССР, 58, 1378 (1947); В. С. Багоцкий и И. Е. Яблокова. ЖФХ, 23, 413 (1949).
12. А. Н. Фрумкин. Z. phys. Chem., A 164, 121 (1933).
13. П. Д. Луковцев, С. Д. Левина и А. Н. Фрумкин. ЖФХ, 13, 916 (1939).
14. З. А. Иофа и З. Б. Печковская. ДАН СССР, 59, 265 (1948); О. Л. Капцан и З. А. Иофа. ЖФХ, 26, 193, 201 (1952).
15. З. А. Иофа, Я. Б. Шимшелевич и Е. П. Андреева. ЖФХ, 23, 828 (1949).
16. А. И. Красильщиков. ЖФХ, 23, 332 (1949).
17. В. С. Багоцкий и Д. П. Мотов. ДАН СССР, 71, 501 (1950).
18. И. А. Багоцкая. ЖФХ, 26, 659 (1952).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова