ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

А. В. Измайлов

В последние годы работами С. В. Горбачева с сотрудниками [1—16] и рядом других исследователей [17—19], пользующихся методом, предложенным С. В. Горбачевым, было показано на ряде объектов, что для выяснения типа катодной поляризации и изучения механизма электродного процесса весьма плодотворно исследовать зависимость силы тока от температуры. В этих исследованиях был обнаружен ряд закономерностей. Была установлена линейная зависимость плотности тока I от обратной температуры [1, 2], имеющая следующий вид:

$$\lg I = \text{const} - \frac{A_{эфф}}{2{,}303RT},$$

где I — плотность тока, $A_{эфф}$ — эффективная энергия активации, R—универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура.

Наклон прямых в координатах $\lg I$ от $1/T$ меняется с поляризацией. Из наклона прямых могут быть рассчитаны соответствующие значения $A_{эфф}$

$$A_{эфф} = -2{,}303R \operatorname{tg}\alpha.$$

Было показано, что в процессах, связанных с химической поляризацией, вычисленная $A_{эфф}$ имеет значительно большие величины, чем в процессах, связанных с концентрационной поляризацией [2, 4—8]. Было установлено, что величина $A_{эфф}$ в процессах, связанных с химической поляризацией, меняется с потенциалом, а в процессах, связанных с концентрационной поляризацией, не зависит от потенциала поляризации [4—8].

Величина $A_{эфф}$ для процессов, связанных с концентрационной поляризацией, где лимитирующей стадией электродного процесса является скорость диффузии ионов к электроду, должна совпадать с величиной энергии активации вязкого потока порядка 3000—4000 кал/моль.

Однако в целом ряде работ [7, 8, 11, 13, 14] наблюдалось, что вычисленная $A_{эфф}$ для случая концентрационной поляризации значительно превышает величины энергии активации вязкого потока.

Так, например, в работе [14] $A_{эфф}$ концентрационной поляризации при разряде ионов меди из 0,1 M $CuSO_4$ + 0,3 m Cs_2SO_4 при ΔE = 0,15 V соответствует примерно 6500 кал., в то время как энергия активации вязкого потока, вычисленная для данного раствора, соответствует 3300 кал., т. е. почти в два раза меньше.

С. В. Горбачевым и Р. М. Васениным [11] отмечается, что при некоторых условиях электродного процесса расхождения между $A_{эфф}$ концентрационной поляризации и величиной энергии активации вязкого течения нельзя объяснить изменением вязкости раствора. Это расхождение определяется каким-то другим фактором, природа которого пока не ясна.

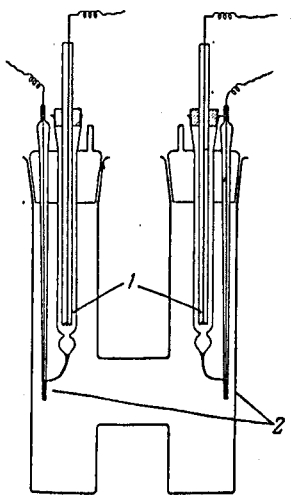


Рис. 1. Электролизер: *1* — полуэлементы; *2* —Pt-электроды

Так как предыдущие исследования [6, 8, 9, 11, 12, 13, 14, 17, 18] были проделаны с разряжающимися двухвалентными ионами металла, то представляет большой интерес проследить влияние температуры на скорость электролиза для одновалентных ионов металла.

Исследование катодных процессов производилось методом, описанным в работе [7], с некоторым изменением. В данной работе электролитическая ячейка имела Н-

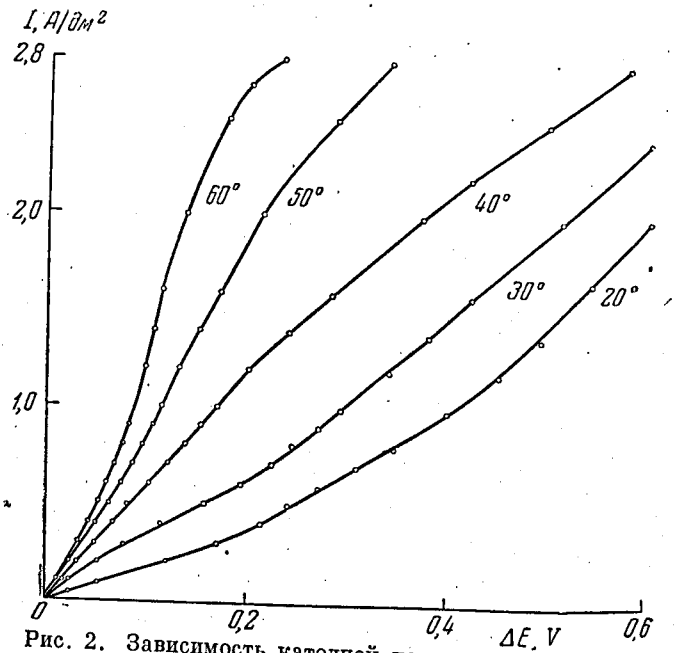


Рис. 2. Зависимость катодной поляризации от температуры при осаждении серебра из раствора: AgCN — 0,27 *моль/л* + NaCN — 0,88 *моль/л* + $+Na_2CO_3$ — 0,27 *моль/л*

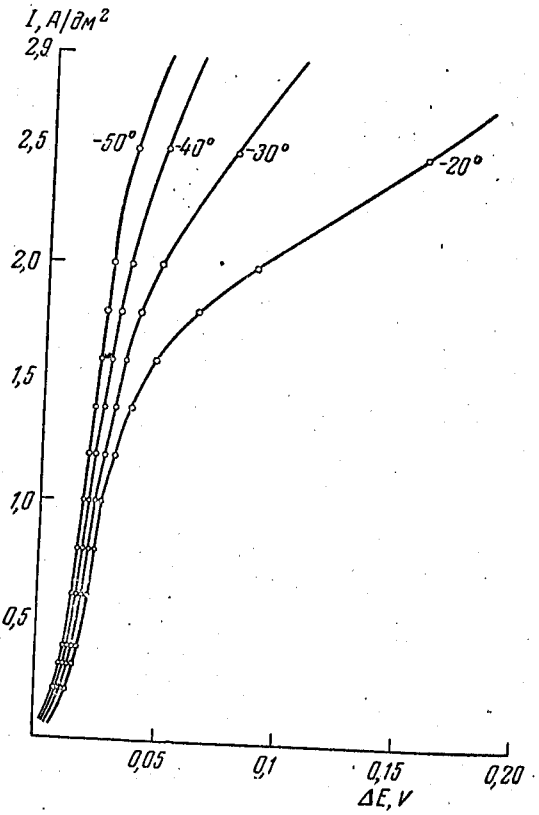


Рис. 3. Зависимость катодной поляризации от температуры при осаждении серебра из раствора AgJ — 0,29 *моль/л* + KJ — 3,4 *моль/л*

образный вид (рис. 1). Электроды из гладкой платины поверхностью 1 $см^2$ каждый, обратные стороны которых изолировались стеклом, помещались друг против друга на расстоянии 80 *мм*.

Электродом сравнения служили в зависимости от кислотности электролита или щелочной полуэлемент $Hg/HgO + 0{,}1\ N NaOH$ или $Hg/Hg_2SO_4 + 0{,}1\ N H_2SO_4$. Эти полуэлементы были помещены в специальные стеклянные сосудики, имеющие узкие капиллярные носики в виде гебера, которые и подводились к исследуемому электроду. Так как полуэлементы находились в одинаковых температурных условиях с исследуемым электродом и не меняли своего потенциала во время электролиза, это давало возможность непосредственно вычислять потенциал поляризации с изменением плотности тока. Измерение потенциалов поляризации производили потенциометром ППТВ-1.

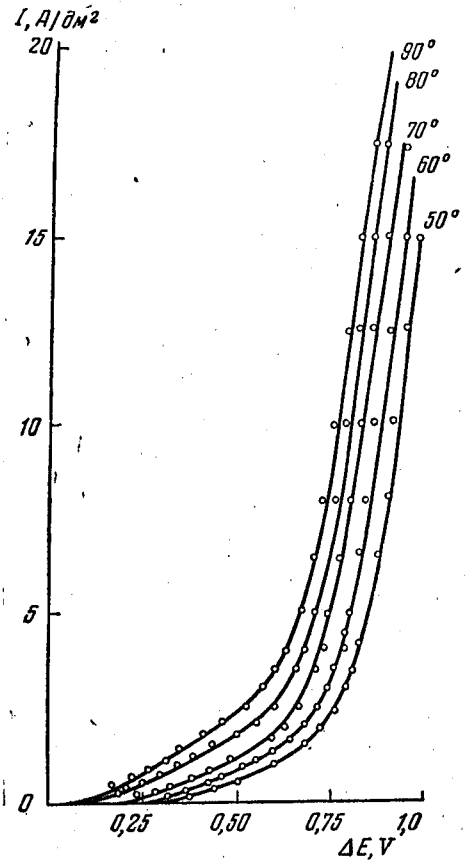


Рис. 4. Зависимость катодной поляризации от температуры при осаждении меди из раствора: CuCN—1 *моль/л* + $NaCN_{общ}$ — 2,5 *моль/л* + Na_2CO_3 — 0,42 *моль/л*

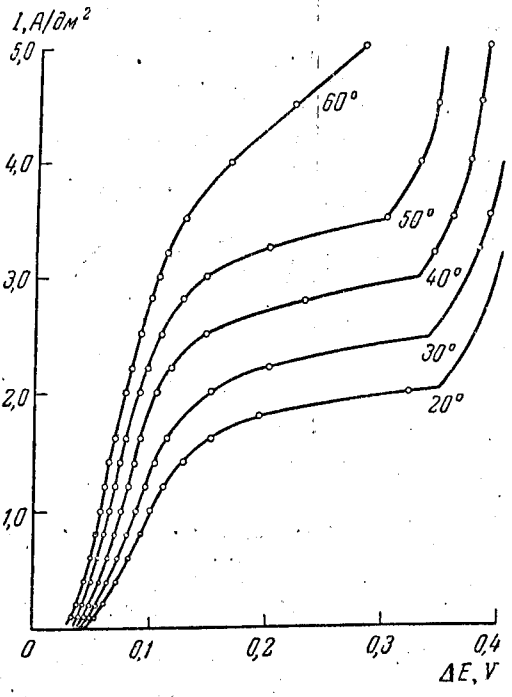


Рис. 5. Зависимость катодной поляризации от температуры при осаждении меди из раствора: $Cu(C_2H_3O_2)_2H_2O$ — 0,24 *моль/л* + $+NH_4(CNS)$ — 10,5 *моль/л*

Для измерения вязкости растворов при различной температуре нами был использован вискозиметр с термостатирующей рубашкой и методика измерений, описание которой помещено в работе [11].

Были исследованы следующие электролиты:

$AgCN$ — 0,27 *моль / л* + $NaCN$ — 0,88 *моль / л* + Na_2CO_3 — 0,27 *моль / л* (рис. 2).

AgJ — 0,29 *моль / л* + KJ — 3,4 *моль / л* (рис. 3).

$CuCN$ — 1 *моль / л* + $NaCN$ — 2,3 *моль / л* + Na_2CO_3 — 0,42 *моль / л* (рис. 4).

$CuC_2H_3O_2$ — 0,25 *моль / л* + $NH_4(CNS)$ — 10,5 *моль / л* (рис. 5).

Как видно из приведенных графиков, с повышением температуры поляризация значительно снижается. Это можно объяснить тем, что с повышением температуры увеличивается число активных молекул в электролите, а также увеличивается скорость диффузии комплексных ионов металла к электроду.

Значения энергии активации, рассчитанные по кривым $\lg I - 1/T$, приведены на графике рис. 6.

Как видно из графика, при низких потенциалах поляризации величины энергии активации наибольшие. Повышение поляризации заметно снижает энергию актива-

ции, и при определенных потенциалах поляризации она достигает определенного минимума 3—4 ккал. Участки кривых, соответствующие сильной зависимости величины энергии активации от поляризации, указывают, что в данном интервале имеет место химическая поляризация. Тормозящим процессом электролиза является разложение комплексного иона, на что расходуется дополнительная энергия силового поля электрода.

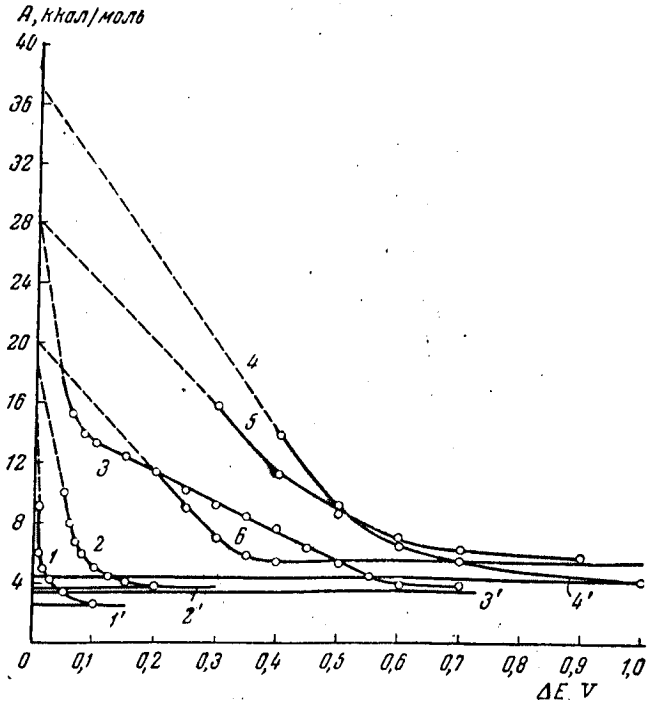


Рис. 6. Зависимость $A_{эфф}$ электродного процесса от потенциала *1* — AgJ —0,29 *моль/л* + KJ —3,4 *моль/л*; *1'*— энергия активации вязкого потока; $CuC_2H_3O_2$ — 0,25 *моль/л* + $NH_4(CNS)$ — 10,5 *моль/л*; *2'*— энергия активации вязкого потока; *3*—AgCN—0,27 *моль/л* + NaCN — 0,88 *моль/л* + Na_2CO_3 —0,27 *моль/л*; *3'*— энергия активации вязкого потока; *4* — CuCN—1 *моль/л*+ $Na_2CN_{общ}$ — 2,5 *моль/л* + Na_2CO_3 — 0,42 *моль/л*; *4'* — энергия активации вязкого потока; *5*—0,1 *моль/л* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — 2 *моль/л* триэтаноламин [24]; *6*—0,02 *моль/л* $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ + 0,2 *моль/л* $Na_2C_2O_4$ [24]

Участки кривых, на которых величины энергии активации не изменяются с поляризацией, свидетельствуют о том, что в данном интервале имеет место концентрационная поляризация. Тормозящим процессом электролиза в этих условиях оказывается диффузия комплексных ионов к электроду. Величины же эффективной энергии активации концентрационной поляризации и энергия активации вязкостного процесса, вычисленная из измерений вязкости при той же температуре по экспоненциальной зависимости $\eta = \eta_0\, e^{-A/RT}$ для данных растворов (см. таблицу), почти совпадают.

Полученные опытные данные с одновалентными ионами полностью соответствуют экспериментально установленной зависимости

$$\lg I = \text{const} - \frac{A_{эфф}}{2{,}303RT}.$$

Как уже было показано, для двухвалентных ионов такого соответствия нет.

Аналогичная картина (рис. 7) наблюдается при рассмотрении зависимости $A_{эфф}$ электродного процесса при $\Delta E = 0$ от константы нестойкости и энергии образования комплексных соединений. Если по оси ординат отложить $A_{эфф}$ электродного процес-

Влияние температуры на вязкость растворов η в сантипуазах

Состав раствора \ t°, C	Вязкость 20	30	40	50	60	70	Энергия активации ккал/моль
AgCN — 0,27 *моль/л* NaCN — 0,57 *моль/л* Na_2CO_3 — 0,27 *моль/л*	1,274	0,9902	0,8294	0,6924			3,790
AgJ — 0,29 *моль/л* KJ — 3,4 *моль/л*	0,9872	0,8147	0,7298	0,6395			2,700
CuCN — 1 *моль/л* $NaCN_{общ}$ — 2,5 *моль/л* Na_2CO_3 — 0,42 *моль/л*	—	—	1,339	1,105	0,89302	0,7848	3,790
$Cu(C_2H_3O_2)_2H_2O$ — 0,25 *моль/л* $NH_4(CNS)$ — 10,5 *моль/л*	1,614	1,332	1,117	0,9603			3,230

са при $\Delta E = 0$, а по оси абсцисс значения констант нестойкости этих соединений $K_н$ (т. е. фактически энергию образования их, равную $A = -RT \ln K_н$), то мы должны были бы получить для ионов различной валентности при данной $K_н$ одну и ту же величину $A_{эфф}$. Однако этого не наблюдается.

Из графика следует, что имеется определенная связь между $A_{эфф}$ электродного процесса и константой нестойкости $K_н$. С увеличением $K_н$ (т. е. с уменьшением

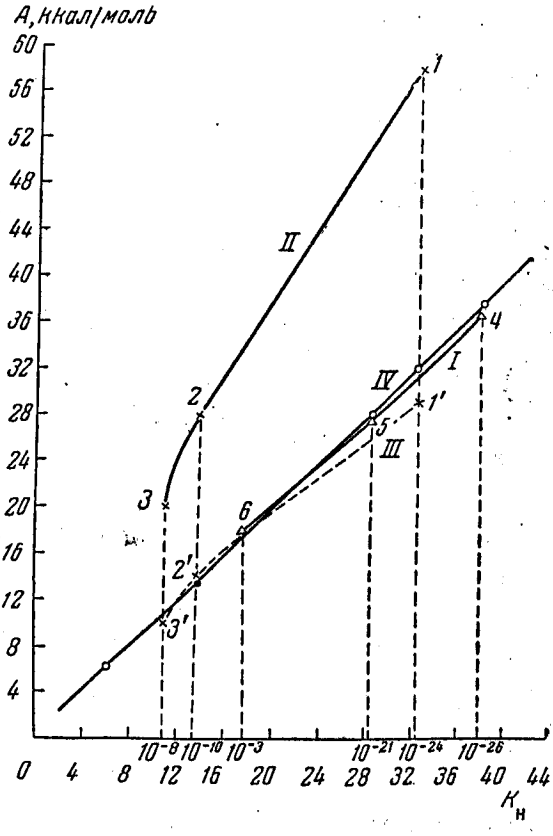


Рис. 7. Зависимость $A_{эфф}$ при $\Delta E = 0$ от $K_н$ для растворов: *5* — Zn — 0,5 *моль/л* + Na_2OH — 1 *моль/л* + NaCN — 3 *моль/л*; $A_{эфф}$ рассчитана по данным [21], $K_н$ [20]; *6* — 0,1 *моль/л* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + 2 *моль/л* триэтаноламин [24]; *7* — 0,02 *моль/л* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + 0,2 *моль/л* [24], $K_н$ по [25]; *8* — CuCN — 1 *моль/л* + + NaCN — 0,57 *моль/л* + Na_2CO_3 — 0,42 *моль/л*; $K_н$ по [22]; *9* — AgCN — 0,27 *моль/л* + NaCN — 0,57 *моль/л* + Na_2CO_3 — 0,27 *моль/л*, $K_н$ по [26]; *10* — $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$ — 0,25 *моль/л* + + $NH_4(CNS)$ — 10,5 *моль/л*, $K_н$ рассчитана по данным [27]; *4* — кривая зависимость, теоретическая между $A_{эфф}$ при $\Delta E = 0$ и $A = -RT \ln K_н$

прочности комплексного иона) уменьшается и величина $A_{эфф}$ как для двухвалентных, так и для одновалентных ионов.

Если величины $A_{эфф}$ кривой *2* отнести к одноэлектронному переходу, т. е. разделить на валентность, то полученная кривая *3* совпадает с кривой *1*, т. е., если

учесть валентность ионов, то энергия активации определяется только константой нестойкости.

Зависимость величины эффективной энергии активации электродного процесса от величины валентности и от выхода по току в процентах можно также проследить в работе И. И. Апенина [19]. Из графика зависимости анодного процесса при электролизе растворов $0{,}1N$ HCl + 40% $HClO_4$ от потенциала поляризации следует, что при малой поляризации анода происходит преимущественный разряд Cl′. Анодный процесс лимитируется скоростью подвода разряжающихся ионов, т. е. концентрационной поляризацией. Величина $A_{эфф}$ этого процесса соответствует 4,5 кал.

Повышение потенциала поляризации приводит к изменению механизма анодного процесса, в разряд вступают нового вида ионы. При потенциалах в пределах 2,95—3,05 V $A_{эфф}$ достигает максимума, и величина ее лежит в пределах 9 ккал. В этих пределах потенциалов поляризации начинает выделяться кислород за счет разложения молекул воды. Для подтверждения этого автором было проведено определение выхода по току активного кислорода в зависимости от потенциала электрода (рис. 8).

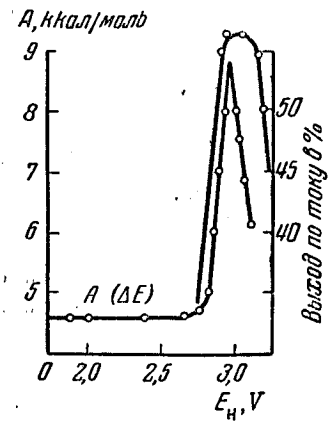


Рис. 8. Зависимость $A_{эфф}$ анодного процесса и выхода по току активного кислорода от потенциала при электролизе $0{,}1N$HCl+40% $HClO_4$ при 25° C

Из графика видно, что максимуму $A_{эфф}$ соответствует максимум выхода по току.

На основании проведенного исследования можно придти к следующему заключению.

Электролиз одновалентных ионов меди и серебра из растворов, содержащих различные комплексообразователи, сопровождается значительной поляризацией. Из установленной линейной зависимости $\lg I$ и обратной температуры вычислена эффективная энергия активации $A_{эфф}$ для рассматриваемых процессов.

Установлено, что в зависимости от природы комплексного соединения и его прочности $K_н$ величина $A_{эфф}$ для химической поляризации различна. Для концентрационной поляризации эта величина равна энергии активации вязкого течения.

Установлена связь между $A_{эфф}$ электродного процесса при $\Delta E = 0$ и прочностью комплексного иона $K_н$. С увеличением прочности комплексного иона, т. е. с уменьшением $K_н$, величина $A_{эфф}$ электродного процесса возрастает.

Установлено, что величина $A_{эфф}$ для случая химической и концентрационной поляризации зависит от валентности разряжающегося иона и выхода по току.

Установлено, что ранее найденная зависимость скорости электролиза (плотности тока) от температуры $\lg I = \text{const} - A_{эфф}/2{,}303RT$ полностью подтверждается для электрохимических реакций, сопровождающихся одноэлектронным переходом. Вычисленная из этой зависимости величина $A_{эфф}$ относится к переносу одного заряда.

Установлено, что для поливалентных ионов при сопоставлении энергии образования комплекса $RT \ln K_н$ с величинами $A_{эфф}$ электродного процесса, а также величины $A_{эфф}$ концентрационной поляризации с величиной энергии активации вязкого течения, необходимо экспериментально определяемые $A_{эфф}$ приводить к величинам $A_{эфф}$, соответствующим переносу одного заряда, т. е. фактически делить на валентность.

Установленная связь величины $A_{эфф}$ электродного процесса с валентностью дает возможность судить о механизме электрохимической реакции на электроде, т. е. установить, до какой валентности происходит окисление или восстановление данного иона. Кроме того, зная изменение валентности в процессе электролиза, можно заранее предвидеть величину $A_{эфф}$.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность С. В. Горбачеву за ценные советы и дискуссию по этому вопросу.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
17.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Горбачев и Е. П. Ангелопуло, Тезисы докладов на Юбилейной научно-технической конференции, XXV лет МХТИ им. Д. И. Менделеева, Москва, 1945.
2. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 24, 888, 1950.
3. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 25, 841, 1951; 27, 1362, 1953; 28, 190, 1954.

4. С. В. Горбачев и Н. П. Жук, Журн. физ. химии, 25, 841, 1951.
5. Н. П. Жук, Диссертация, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1948.
6. С. В. Горбачев и А. В. Измайлов, Журн. физ. химии, 25, 1384, 1951.
7. А. В. Измайлов и С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 26, 296, 1952.
8. С. В. Горбачев и А. В. Измайлов, Журн. физ. химии, 26, 399, 1952.
9. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 26, 1303, 1952.
10. С. В. Горбачев и Е. П. Старостенко, Журн. физ. химии, 26, 624, 787, 802, 1952.
11. С. В. Горбачев и Р. М. Васенин, Журн. физ. химии, 28, 135, 1954.
12. С. В. Горбачев и Р. М. Васенин, Журн. физ. химии, 28, 1795, 1954.
13. Р. М. Васенин и С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 28, 1922, 1954.
14. С. В. Горбачев и Р. М. Васенин, Журн. физ. химии, 28, 1928, 1954.
15. С. В. Горбачев и Я. И. Вабель, Журн. физ. химии, 29, 15, 23, 1955.
16. С. В. Горбачев и Ю. Н. Юркевич, Журн. физ. химии, 28, 1120, 1954.
17. И. Л. Агафонов, Диссертация Горьковского политехнического института им. А. А. Жданова, Горький, 1955.
18. К. М. Тютина, Диссертация Химико-технологич. ин-т им. Менделеева, 1955.
19. И. И. Апенин, Автореферат диссертации Новочеркасского политехнического института им. Серго Орджоникидзе, 1955.
20. П. С. Титов и Н. Н. Болданова, Юбилейный сборник научных трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота, Металлургиздат, 1940.
21. Л. А. Брамина, Диссертация Института цветметзолота им. Калинина, Москва, 1952.
22. Н. Д. Лиознер, Диссертация Института цветметзолота им. Калинина, Москва, 1950.
23. L. Bodlender, S. Fitting, Zs. phys. Chem., 39, 605, 1902; Zs. anorg. Chem., 41, 193, 1904.
24. А. В. Измайлов, Диссертация, Химико-технологич. ин-т им. Д. И. Менделеева, 1950, стр. 105.
25. В. И. Лайнер и Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, ч. 1, Металлургиздат, 1955.
26. S. Barski, Trans. Amer. Inst. Min. a. Met. Ind., 112, 660, 1935.
27. А. И. Стабровский, Журн. физ. химии, 26, 949, 1952.