

Академик А. Н. ФРУМКИН и Э. А. АЙКАЗЯН

КИНЕТИКА ИОНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ И РОЛЬ АНИОНОВ

Как показали А. И. Шлыгин и А. Н. Фрумкин ⁽¹⁾ для платинированного электрода, Б. В. Эршлер ⁽²⁾ для гладкого платинового электрода, адсорбция анионов из водных растворов вызывает значительное уменьшение энергии связи между платиной и адсорбированным водородом, которая падает в зависимости от состава раствора в последовательности $\text{SO}_4^{--} > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$. П. И. Долин и Б. В. Эршлер ⁽³⁾ показали, что скорость обмена между адсорбированным водородом и ионами водорода в растворе возрастает в зависимости от природы аниона в последовательности $\text{SO}_4^{--} < \text{Cl}^- < \text{Br}^-$. Н. Т. Пермитина и А. И. Шлыгин предложили использовать измерение силы тока, поддерживающего постоянный потенциал поляризованного электрода, для выводов о скорости адсорбции H_2 на платинированной Pt ⁽⁴⁾. Э. А. Айказян и А. И. Федорова ⁽⁵⁾, а также Э. Викке и Б. Веблус ⁽⁶⁾, исследовавшие зависимость скорости ионизации молекулярного водорода на Pt от потенциала, нашли, что адсорбция анионов или появление поверхностных окислов, наступающие при анодной поляризации электрода, тормозят ионизацию H_2 .

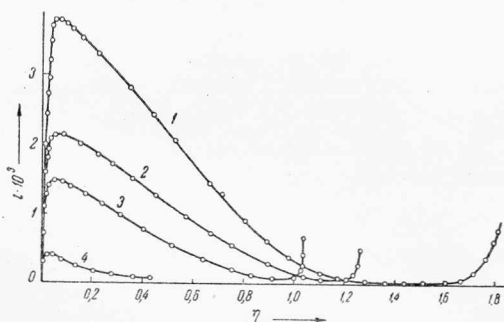


Рис. 1. i, η -кривые ионизации H_2 на вращающемся дисковом Pt-электродом. 1—1 $\text{N H}_2\text{SO}_4$ при 80 об/сек; 2—1 N HCl при 60 об/сек; 3—1 N HBr при 60 об/сек; 4—1 $\text{N KJ} + 0,1\text{N HCl}$ при 30 об/сек

В настоящей работе была изучена зависимость плотности тока ионизации молекулярного водорода i на дисковом гладком платиновом электроде от потенциала и природы аниона при различных скоростях вращения и $t = 23 \pm 1^\circ$. Растворенный водород находился в равновесии с водородом при атмосферном давлении.

Электрод предварительно подвергался активации попеременной катодной и анодной поляризацией в растворе H_2SO_4 , применявшиеся реактивы и растворы — очистке, как в ⁽⁵⁾. При снятии поляризационных кривых каждая точка выдерживалась в течение 2—3 мин.; весь опыт занимал около часа. В случае H_2SO_4 величина i при заданном η (η — анодное перенапряжение) оставалось постоянной в пределах 1% в течение 15—20 мин.; в HBr за это же время при не слишком малых η наблюдалось снижение i , доходившее до 8%.

При не слишком больших скоростях вращения плотность тока ионизации H_2 определяется скоростью диффузии последнего в растворе ⁽⁵⁾. Увеличение скорости вращения позволяет снять диффузионные ограничения и достичь предела, при котором дальнейшее повы-

шение скорости вращения практически уже не вызывает повышения плотности тока (по крайней мере при не слишком малых анодных поляризациях, см. ниже). На рис. 1 даны такие «предельные» i, η -кривые.

Как видно из рис. 1, уже при небольшой анодной поляризации наступает торможение процесса; оно начинается при тем более низких значениях η и тем сильнее выражено, чем больше адсорбируемость аниона. Вторая восходящая ветвь кривой связана с выделением кислорода в случае растворов H_2SO_4 и растворением Pt в остальных случаях.

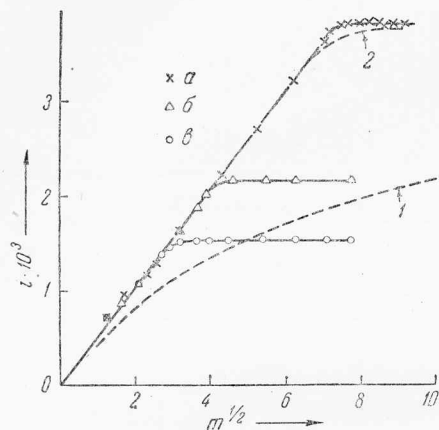


Рис. 2. Зависимость i от корня квадратного из числа оборотов электрода при $\eta = 0,045$ в. а — 1 н H_2SO_4 б — 1 н HCl; в — 1 н HBr; кривая 1 вычислена по уравнению (2); кривая 2 — по уравнению (4)

процессом анодного растворения Pt. Активация наблюдается и в H_2SO_4 , если поддерживать электрод 3—4 мин. при потенциалах 0,8—1,0 в.

На рис. 2 (сплошные кривые) даны зависимости плотности тока от $m^{1/2}$ для различных растворов при $\eta = 0,045$, где m — число оборотов электрода в секунду. При малых m наблюдается пропорциональность между i и $m^{1/2}$, что характерно для процесса, скорость которого определяется скоростью диффузии растворенного водорода к поверхности электрода⁽⁸⁾. При больших m плотность тока не зависит от m и определяется скоростью самого процесса. Переход от одной ветви кривой к другой происходит в очень узком интервале значений $m^{1/2}$. Из зависимости i от $m^{1/2}$ можно сделать выводы о порядке реакции⁽⁷⁾. Резкий переход из диффузионной области в кинетическую указывает на порядок реакции по H_2 , близкий к нулевому*.

Полученные результаты позволяют сделать некоторые выводы о кинетике ионизации H_2 . Предположим, например, что процессы ионизации адсорбированного водорода и разряда ионов водорода протекают практически обратимо и что скорость процесса в целом определяется стадией адсорбции и десорбции H_2 . При постоянном η степень заполнения поверхности при этих предположениях должна быть постоянна, и скорость адсорбции пропорциональна концентрации растворенного H_2 в околоэлектродном слое $[H_2]_0$. Если η достаточно велико, скоростью десорбции можно пренебречь по сравнению со скоростью адсорбции. Отсюда вытекают условия стадийности процесса:

$$i = Am^{1/2} \{ [H_2]_0 - [H_2]_s \} = k [H_2]_s, \quad (1)$$

где $[H_2]_0$ — концентрация растворенного H_2 на достаточном расстоянии от электрода, A и k — постоянные. Из (1) следует

$$i = \frac{i_a}{1 + i_a/i_d}, \quad (2)$$

* Однако и при нулевом порядке реакции столь резкий переход возможен только в случае размешивания при помощи вращающегося диска, так как только в этом случае толщина диффузионного слоя во всех точках системы одинакова⁽⁸⁾.

где $i_a = k [H_2]_0$ — предельная величина «тока адсорбции», а $i_d = Am^{1/2} [H_2]_0$ — предельная величина «тока диффузии».

Зависимость i от $m^{1/2}$, выражаемая (2), изображена на рис. 2 (кривая 1), причем значение i_a принято равным току, наблюдаемому в случае раствора H_2SO_4 при высоких значениях $m^{1/2}$; как видно, уравнение (2) совершенно не соответствует результатам опыта при $\eta = 0,045$. К неудовлетворительным результатам приводит также предположение, согласно которому адсорбированный водород находится в равновесии с растворенным H_2 , а скорость процесса определяется скоростью ионизации, если считать, что поверхность однородна и заполнение мало. Таким образом, ни рекомбинационная теория водородного перенапряжения, ни теория замедленного разряда в их простейших вариантах не в состоянии дать объяснение наблюдаемым явлениям. Приближающийся к нулевому порядок реакции указывает на то, что часть поверхности, на которой находится адсорбированный водород, участвующий в электрохимическом процессе, близка к заполнению.

Совокупность полученных результатов можно объяснить, приняв, что скорость адсорбции H_2 сильно различается в различных точках поверхности электрода. В электрохимическом процессе участвует только часть поверхности, на которой эта скорость достигает достаточной величины («активная» часть поверхности). На этой «активной» части поверхности скорость суммарного процесса определяется скоростью некоторой стадии, следующей за адсорбцией, например ионизацией адсорбированного водорода*. Величина «активной» части уменьшается при адсорбции анионов, снижающей энергию связи $Pt-H$ и скорость адсорбции H_2 . Благодаря этому адсорбция анионов снижает суммарную скорость ионизации молекулярного водорода, хотя она не снижает, а даже несколько увеличивает скорость ионизации адсорбированного H (3). Действие анионов проявляется тем сильнее, чем положительнее потенциал электрода. В растворах H_2SO_4 наряду с адсорбцией SO_4^{--} необходимо учитывать влияние окисления поверхности. Предположим далее, что адсорбированные атомы H на «активной» части поверхности находятся в равновесии с H_2 в околоэлектродном слое и что при атмосферном давлении H_2 «активная» часть близка к заполнению. Принимая в первом приближении, что «активную» часть можно считать однородной, мы получаем условия протекания стадийного процесса:

$$i = Am^{1/2} ([H_2]_0 - [H_2]_s) = \frac{k'k [H_2]_s^{1/2}}{1 + k[H_2]_s^{1/2}}, \quad (3)$$

откуда

$$i = \frac{i_n(1 + \gamma)z}{1 + \gamma z}; \quad m^{1/2} = \frac{1}{A[H_2]_0} \frac{i}{1 - z^2}, \quad (4)$$

где

$$z = [H_2]_s^{1/2} / [H_2]_0^{1/2}, \quad \gamma = k[H_2]_0^{1/2}, \quad i_n = k'\gamma / 1 + \gamma.$$

Величина $\frac{\gamma}{1 + \gamma}$ выражает степень заполнения θ активной части поверхности, а i_n — предельную скорость процесса ионизации при $[H_2]_s = [H_2]_0$. При помощи уравнения (4), варьируя z от 0 до 1, легко найти зависимость между i и $m^{1/2}$. Пунктирная кривая 2 рис. 2 построена в предположении $\gamma = 100$, т. е. $\theta = 0,99$.

* Сходная картина уже была использована для объяснения того, что ток обмена между H , адсорбированным на Pt , и ионами H^+ в растворе больше тока обмена между H_2 и ионами H^+ в присутствии Pt -электрода (9).

Такое же согласие с опытными данными можно получить и при иных предположениях о природе медленной стадии. Так,

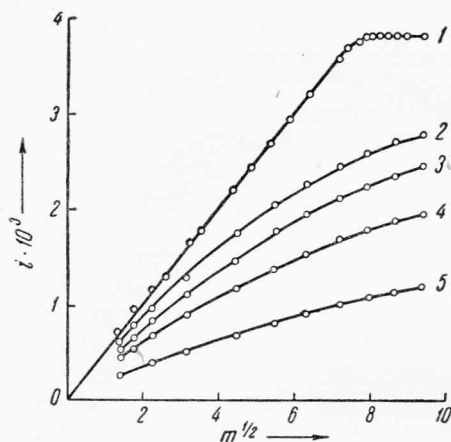


Рис. 3. Зависимость i от $m^{1/2}$ в 1н H_2SO_4 .
1 — $\eta = 0,045$; 2 — $\eta = 0,020$; 3 — $\eta = 0,015$;
4 — $\eta = 0,010$; 5 — $\eta = 0,005$

достаточно малых значениях η (малых отклонениях от равновесия) зависимость i от $m^{1/2}$ должна подчиняться уравнению (2), где i_a в этом случае означает скорость следующей за диффузией H_2 кинетической стадии при перенапряжении η и $[H_2]_s = [H_2]_0$, а

$$i_d = Am^{1/2} [H_2]_0 (1 - e^{-2nF|RT}). \quad (5)$$

Вывод этот подтверждается на опыте, как это видно из рис. 3, на котором дана зависимость i в H_2SO_4 от $m^{1/2}$ при различных η ; при уменьшении η зависимость эта в значительной мере приближается к зависимости, выражаемой уравнением (2), что затрудняет достижение предела i при увеличении $m^{1/2}$.

В диффузионной области, т. е. при достаточно малых $m^{1/2}$, при любом η величина $i = i_d$ может быть определена по уравнению (5). Это подтверждается следующей таблицей, в которой приведены значения i при $m^{1/2} = 2,0$.

η	0,045	0,020	0,015	0,010	0,005	0,0025
i , выч. по ур-нию (5)	(1,06)	0,88	0,75	0,59	0,35	0,19
i , набл.	1,06	0,89	0,76	0,59	0,30	0,16

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8 X 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин, Acta physicochim. URSS, 3, 791 (1935); А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин, В. И. Медведовский, там же, 4, 911 (1936); А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, сер. хим., 773 (1936). ² Б. В. Эршлер, Acta physicochim., URSS, 7, 327 (1937). ³ П. И. Долин, Б. В. Эршлер, ЖФХ, 14, 886, 907 (1940). ⁴ Н. Т. Пермитина, А. И. Шлыгин, Изв. АН КазССР, сер. хим., 53 (1951). ⁵ Э. А. Айказян, А. И. Федорова, ДАН, 86, 1137 (1952). ⁶ E. Wiske, V. Welbus, Zs. Elektrochem., 56, 169 (1952). ⁷ Д. И. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, 1947, стр. 72; С. Ю. Елович, Г. М. Жаброва, ЖФХ, 13, 239 (1945); В. И. Гольданский, С. Ю. Елович, ЖФХ, 20, 1085 (1946). ⁸ В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, 1952, стр. 54, 59. ⁹ А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий и др., Кинетика электродных процессов, 1952, стр. 186. ¹⁰ В. А. Ройтер, Е. С. Полуян, ЖФХ, 7, 775 (1936).