

Академик А. Н. ФРУМКИН и Г. А. ТЕДОРАДЗЕ

КИНЕТИКА ИОНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ХЛОРА

Нами была исследована кинетика процесса электровосстановления хлора на вращающемся платиновом дисковом электроде. Электрод представлял собой платиновую проволоку, закрепленную в латунный стержень и запаянную в стекло; после стачивания торца полученного таким образом цилиндра обнажалась поверхность проволоки дискообразной формы. Поверхность электрода составляла 0,78 мм². Хлор получался электролизом 15% HCl и промывался пропусканием через исследуемый раствор; анодом в электролизере служила платино-родиевая проволоочка. Исследуемый электрод перед работой активировался многократной сменой потенциалов от +1,8 до -0,1 в по н. в. э. в растворе 0,05 N HCl. Перед снятием каждой

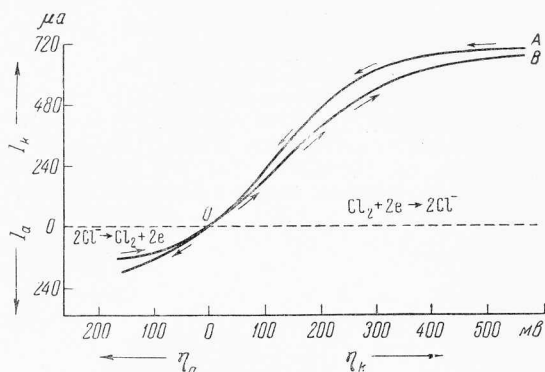


Рис. 1. Поларизационные кривые ионизации и выделения хлора из раствора 0,023 N HCl + 0,6 N HClO₄. $m = 1500$ об/мин. $P_{Cl_2} = 1$ атм. η_k — перенапряжение катодного процесса ионизации хлора, η_a — перенапряжение анодного процесса разряда ионов Cl

новому электроду в том же растворе, использовавшемуся в качестве равновесного хлорного при атмосферном давлении хлора.

Было найдено, что при не очень высоких перенапряжениях сила тока ионизации хлора зависит от того, изменяется ли напряжение от более анодных потенциалов к более катодным или в обратном направлении. При этом, если идти от более анодных потенциалов к более катодным, кривая проходит ниже, чем кривая снятая при обратном ходе, но при достаточно высоком перенапряжении обе эти кривые сливаются (рис. 1). Очевидно, что при достаточно высоком катодном перенапряжении реакция и в случае менее активного электрода настолько ускоряется, что лимитирующим фактором становится диффузия хлора к поверхности электрода. Кроме того, при достижении достаточно высокого катодного перенапряжения с поверхности электрода снимается адсорбированный кислород, который является причиной снижения активности платины, что облегчает достижение предельной величины диффузионного тока.

Величина предела тока реакции ионизации хлора, достижимого при больших η_k , в согласии с уравнением В. Г. Левича ⁽¹⁾ пропорциональна

$\sqrt{m}$, где m — число оборотов в секунду. Однако при не слишком высоких перенапряжениях, например, при $\eta_k = 40$ мВ, точки, выражающие значение плотности тока i , уже не ложатся на прямую, проходящую через начало координат (рис. 2). В этих условиях, как было показано в (2), экстраполируя зависимость $1/i$ от $1/\sqrt{m}$ на бесконечное значение m , можно найти величину кинетического тока i_∞ , выражающую скорость реакции при неизменном прохождении тока концентрации реагирующего вещества (отрезок AC на рис. 2). Как было показано в той же работе, по величине отношения AB/BC имеется возможность сделать заключение о порядке электродной реакции; здесь $BC = i_{m_0}$ — значение тока при $m = m_0$, т. е. при значении m , при котором предельный ток диффузии i_d делается равным i_∞ . Величина i_d при любом m может быть найдена проведением касательной к кривой i , $\sqrt{m}$ в начале координат.

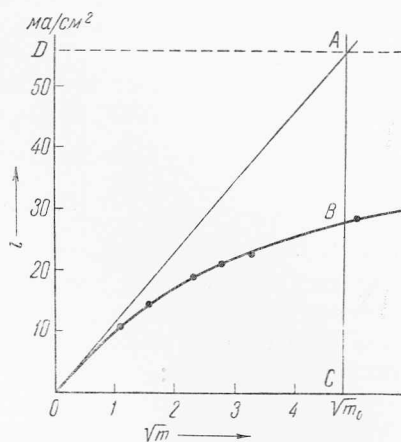


Рис. 2. Зависимость плотности тока ионизации хлора от $\sqrt{m}$ при $\eta_k = 40$ мВ. Состав раствора: 0,1 N HCl + 1,9 N H_2SO_4

Из соотношения $\frac{AB}{BC} = \frac{i_\infty - i_{m_0}}{i_{m_0}}$, обозначая AB/BC через x , вытекает:

$$x = \frac{C^p - C_s^p}{C_s^p}, \quad (1)$$

где p — порядок реакции, C — концентрация в глубине раствора, C_s — концентрация у поверхности электрода при прохождении тока при $m = m_0$.

Из (1) следует:

$$p = \frac{\lg(x+1)}{\lg \frac{C}{C_s}}. \quad (2)$$

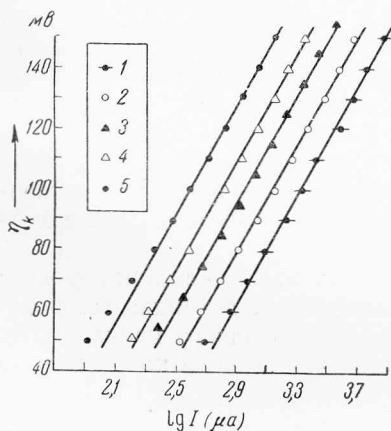
Согласно уравнениям диффузионной кинетики,

$$\begin{aligned} \frac{C}{C_s} &= \frac{i_d}{i_d - i_{m_0}} = \frac{i_\infty}{i_\infty - i_{m_0}} = \\ &= \frac{AC}{AB} = 1 + \frac{1}{x}. \end{aligned} \quad (3)$$

Из (2) и (3) следует:

$$p = \frac{\lg(x+1)}{\lg(x+1) - \lg x}. \quad (4)$$

Рис. 3. Зависимость логарифма силы тока ионизации хлора от перенапряжения η_k при разных значениях φ_r . 1 — $\varphi_r = 1,073$; 2 — $\varphi_r = 1,087$ в; 3 — $\varphi_r = 1,102$ в; 4 — $\varphi_r = 1,115$ в; 5 — $\varphi_r = 1,141$ в (потенциалы по н. к. э. без введения поправки на диффузионный потенциал). Фон 2,2 N $HClO_4$

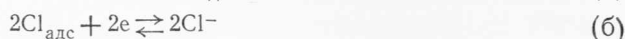
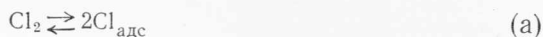


электрода значение C было бы мало по сравнению с исходным. Эти предположения могут быть реализованы только если η_k не слишком мало. Как видно из рис. 2, для случая реакции ионизации хлора отношение

$x = AB/BC$ близко к единице, следовательно, согласно уравнению (4), реакция ионизации хлора является реакцией первого порядка по хлору.

Первый порядок реакции по хлору был также подтвержден определением зависимости катодного тока i_∞ от концентрации хлора при постоянном потенциале.

Электродный процесс ионизации хлора может быть разложен на последовательные стадии, например, следующим образом:



Если первая стадия является медленной, а вторая обратимой, то для процесса ионизации хлора в предположении однородности и малого заполнения поверхности электрода хлором должно быть применимо уравнение, аналогичное уравнению, выведенному при подобных допущениях для процесса ионизации водорода:

$$\eta_k = -\frac{RT}{2F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_0} \right). \quad (5)$$

Из (5) вытекает, что величина i не может превысить значения тока обмена стадии (а) i_0 ; следовательно, должен существовать предельный ток ионизации, величина которого определяется скоростью диссоциации молекул хлора. Кроме того, не получается линейной зависимости между перенапряжением и логарифмом катодного тока.

Однако, если отложить на оси ординат величины перенапряжения, а на оси абсцисс — логарифмы силы катодного тока, полученной путем экстраполяции опытных данных на $m = \infty$, т. е. соответствующей неизменной концентрации хлора в растворе, то между $\lg i$ и η_k при $\eta_k > 50$ мВ наблюдается линейная зависимость с угловым коэффициентом 85 мВ, которая может быть проверена до $\eta_k = 150$ мВ.

Из (5) следует, что плотность катодного тока при данном перенапряжении не должна зависеть от концентрации хлор-ионов $[\text{Cl}^-]$, так как ток обмена i_0 полностью определяется концентрацией хлора. Если изменять равновесный потенциал электрода, изменяя $[\text{Cl}^-]$ при постоянной концентрации хлора, то все точки, выражающие плотности тока при определенном перенапряжении и разных значениях $[\text{Cl}^-]$, должны совпадать. Как видно из рис. 3, опыт не подтверждает этого вывода, вытекающего из предположения о замедленности первой стадии и, что особенно существенно, не зависящего от дополнительных допущений о состоянии поверхности электрода.

Если предположить, что лимитирующей стадией является процесс перехода адсорбированных атомов хлора в хлор-ионы, а стадия (а) обратима, то по теории замедленного разряда для катодного процесса при достаточно высоком значении η_k и постоянной концентрации хлора должно быть справедливо уравнение:

$$\varphi = \text{const} - \frac{RT}{\alpha F} \ln i, \quad (6)$$

где φ — потенциал электрода. Учитывая, что $\eta_k = \varphi_r - \varphi$, где φ_r — равновесный потенциал электрода, получим:

$$\eta_k = \text{const} + \varphi_r + \frac{RT}{\alpha F} \ln i. \quad (7)$$

Из (6) и (7) следует, что в случае правильности второго предположения между логарифмом плотности тока и потенциалом или перенапряжением должна существовать линейная зависимость. Как указывалось выше, опыт подтверждает этот вывод. Из (6) и (7) следует также, что при изменении φ_r и постоянной концентрации хлора поляризационные кривые должны сливаться, если на оси ординат отлагать потенциал электрода, и расходиться,

если вместо потенциала отлагать перенапряжение. Как видно из рис. 3 и 4, опыт подтверждает и этот вывод, который сохраняет свою силу независимо от каких-либо допущений о состоянии поверхности электрода.

Независимость плотности тока при заданном φ от $[Cl^-]$ доказывает необратимость стадии собственно ионизации, однако из допущения об обратимости стадии (а) вытекает, по крайней мере в случае однородной слабо заполненной поверхности, половинный порядок реакции по Cl_2 , в то время как на опыте, как было уже указано, наблюдается первый порядок. Можно попытаться, сохраняя выводы о необратимости стадии (б), считать, что и стадия (а) необратима или отказаться от предположения об однородности и слабом заполнении поверхности. Однако, как показывает более подробный анализ, в рамках этих предположений одновременное объяснение первого порядка реакции по хлору, отсутствия предельного катодного тока и отсутствия зависимости i от $[Cl^-]$ представляется затруднительным. Опытные данные хорошо укладываются в рамки теории, если предположить, что процесс ионизации Cl_2 , кроме стадии диффузии Cl_2 , проходит через следующие две стадии:



из коих первая при достаточно высоком η_k необратима. Из теории замедленного разряда при этих предположениях, принимая, что концентрация $Cl_{адс}$ $[Cl_a]$ мала, следует:

$$i_{\infty} = 2k_1 [Cl_2] e^{\frac{-\alpha_1 F}{RT} \varphi}, \quad (8)$$

где k_1 константа скорости реакции (в).

Уравнение (8) правильно выражает зависимость i от φ , первый порядок реакции по Cl_2 и отсутствие зависимости i_{∞} от $[Cl^-]$. На основании данных, полученных при значительных η_k , нельзя сделать выводов о характере стадии (г). Из наблюдений над кинетикой окисления ионов Cl^- на Pt-электроде ⁽³⁾ и из величины так называемого стехиометрического числа ⁽⁴⁾

$\nu = \frac{2F}{RT} i_0 \left(\frac{\partial \eta_k}{\partial i_{\infty}} \right)_{\eta=0}$, в рассматриваемом случае близкого к 2 (i_0 — ток обмена, который находится экстраполяцией правой части уравнения (8) на значение $\varphi = \varphi_r$), следует, что стадия (г) при достаточно высоких перенапряжениях должна быть также необратимой, при чем токи обмена стадий (в) и (г) — величины одного порядка.

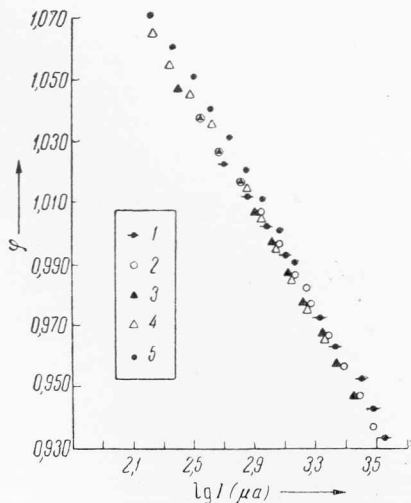


Рис. 4. Зависимость логарифма силы тока ионизации хлора от потенциала при разных значениях φ_r . Обозначения те же, что и на рис. 3

Кафедра электрохимии

Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило

25 IX 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, М., 1949. ² А. Н. Фрумкин, Э. А. Айказян, ДАН, 100, 315 (1955); Изв. АН СССР, ОХН (в печати); Э. А. Айказян, Диссертация, МГУ, 1955. ³ Г. Тедорадзе, ЖФХ (в печати). ⁴ А. Н. Фрумкин, ДАН (в печати).

