

Академик А. Н. ФРУМКИН, О. А. ПЕТРИЙ

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЗАРЯДА РЕАГИРУЮЩЕЙ ЧАСТИЦЫ ИЗ ЗАВИСИМОСТИ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ОТ ПОТЕНЦИАЛА И КОНЦЕНТРАЦИИ ФОНА

В предположении равновесия между переходным состоянием реакции и реагирующими частицами в растворе (теория замедленного разряда) учет влияния двойного слоя (д. с.) приводит к следующему выражению для константы скорости k одноэлектронной реакции восстановления (1):

$$k = k_0 \exp \frac{F}{RT} [-\alpha(\varphi - \psi_1) - n_1 \psi_1], \quad (1)$$

где n_1 — заряд реагирующей частицы в объеме раствора, ψ_1 — потенциал в точке, где находится центр заряда переходного состояния реакции, обусловленный остальными заряженными частицами, φ — разность потенциалов металл — электролит, $0 < \alpha < 1$. Для проверки уравнения (1) необходимо знание зависимости ψ_1 от φ и концентрации фона, что связано с определенными допущениями о строении д. с. Простейшее допущение, согласно которому ψ_1 можно приравнять среднему значению потенциала во внешнем Гельмгольцевском слое (ψ_0 Грэма), оправдывается не во всех случаях. Сам расчет ψ_0 содержит ряд приближений (например, неучет дискретности строения д. с., заполнения поверхности и др.). Из наблюдавшихся отклонений от уравнения (1) делались заключения об отличии заряда в поверхностном слое от заряда в объеме раствора (образование ионных пар), а также о других формах взаимодействия реагирующего аниона с катионами д. с. (2). Покажем, что по крайней мере в случае поверхности, несущей достаточно высокий отрицательный заряд, можно выбрать условия опыта, обеспечивающие однозначность проверки представления о влиянии строения д. с. на кинетику электродных процессов. Сравним протекание реакции присоединения электрона к частице M^{n_1} в двух системах I и II с одинаковыми значениями $[M^{n_1}]$, удовлетворяющих следующим условиям:

1. Адсорбция анионов фона Γ_A и адсорбция реагирующей частицы малы по сравнению с адсорбцией катиона Γ_K , т. е. $|\Gamma_A| \ll |\Gamma_K|$. Из этого условия в случае разбавленных растворов и не слишком малых значений плотности заряда ϵ вытекает, что на достаточно малых расстояниях от поверхности раздела можно пренебречь концентрацией анионов по сравнению с концентрацией катионов.

2. При переходе от системы I к системе II выполняется соотношение $\varphi - \frac{RT}{n_2 F} \ln c = \text{const}$, где n_2 — заряд, c — концентрация катионов фона. Предполагается, что раствор содержит катионы только одинакового по величине заряда. Из основного уравнения электрокапиллярности в случае разбавленных растворов следует *

$$d\sigma = -\epsilon d\varphi - RT\Gamma_A d \ln c - RT\Gamma_K d \ln c \quad (2)$$

(σ — пограничное натяжение металл — раствор). Принимая во внимание условие 1 и условие электронейтральности, которое в нашем случае сводится к $\epsilon = -n_2 \Gamma_K F$, получим

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \ln c} \right)_\varphi = - \frac{RT}{n_2 F} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \varphi} \right)_{\ln c}, \quad \epsilon = f \left(\varphi - \frac{RT}{n_2 F} \ln c \right), \quad (3)$$

что в сочетании с условием 2 приводит к $\epsilon = \text{const}$. Инвариантности ϵ соответствует также инвариантность хода потенциала на достаточно малых расстояниях от поверхности, на которых выполняется условие 1.

Действительно, условно полагая потенциал в металле в обеих системах

* Для неидеальных растворов концентрации должны быть заменены на активности $a_{\pm}$.

равным нулю и записывая при этом выражения для электрохимических потенциалов катионов $\mu_K = \mu_K^0 - \varphi n_2 F + RT \ln c$ на бесконечно большом расстоянии от поверхности раздела, приходим к выводу о равенстве μ_K при соблюдении условия 2. Так как в равновесии вблизи поверхности раздела принимают участие в соответствии с условием 1 только катионы, то из равенства μ_K вытекает одинаковый состав и строение поверхностного слоя при переходе от системы I к системе II*. Отсюда следует инвариантность величины $\varphi - \psi_x$ при переходе от системы I к II, а следовательно, и соотношение

$$\psi_x = \text{const} + \frac{RT}{n_2 F} \ln c, \quad (4)$$

где ψ_x — потенциал на расстоянии x от границы раздела (здесь и далее потенциал отсчитывается от точки в глубине раствора). Таким образом, изучение кинетики процессов в системах, для которых выполняется условие 2, позволяет выявить влияние на скорость процесса разности потенциалов между точкой, в которой находится реагирующая частица в поверхностном слое, и объемом раствора при соблюдении полного постоянства остальных условий протекания реакции. При соблюдении постоянства объемной концентрации реагирующей частицы концентрация ее вблизи поверхности электрода (на расстояниях, на которых выполняется условие 1) изменяется пропорционально $\exp[-n_1 \psi_x F / RT]$. Следовательно, скорость процесса пропорциональна c^{-n_1/n_2} или

$$(\partial \ln i / \partial \ln c)_{\varphi - \frac{RT}{n_2 F} \ln c} = -n_1 / n_2. \quad (5)$$

Этот вывод не зависит от допущений, на которых основана теория диффузного д. с., и сохраняет свою силу при любых заполнениях поверхности, а также при наличии специфической адсорбции катионов и реагирующей частицы, если только выполняется условие 1**. Результат не зависит также от характера взаимодействия реагирующей частицы с катионами д. с., в частности от образования ионных пар в д. с. Поэтому исследование зависимости кинетики процесса от c не может служить диагностирующим критерием для определения зарядности реагирующей частицы в д. с. К такому результату приводит рассмотрение равновесия между ионными парами в объеме и у поверхности (4).

Сопоставление кинетики в системах, для которых выполняется условие $\varphi - \frac{RT}{n_2 F} \ln c = \text{const}$, было впервые использовано для строгого вывода независимости водородного перенапряжения от концентрации в растворах кислот, не содержащих индифферентного электролита (5). Уравнения типа (5) были применены также Гирстом (2) при рассмотрении механизма восстановления некоторых катионов и анионов, который, однако, иначе обосновывал, чем отчасти и объясняется различие в истолковании результатов по сравнению с нашим. В случае восстановления $S_2O_8^{2-}$ на фоне NaF имеется также различие между опытными данными, полученными Гирстом и нами. Указанное сопоставление позволяет оценить верхний предел x . Для

* Вывод об одинаковом строении и составе поверхностного слоя нуждается в некотором уточнении. За пределами слоя, в котором концентрацией анионов можно пренебречь, в растворе имеются анионы. Так как кулоновские силы являются дальнodelствующими, то присутствие этих анионов может сказаться на строении д. с. и на промежуточных расстояниях, на которых их концентрация еще мала.

** Вместо того чтобы рассматривать равновесие между реагирующей частицей в объеме раствора и в поверхностном слое, можно рассмотреть равновесие с частицей в переходном состоянии реакции, что приводит к тем же результатам, как это было показано на примере разряда иона H_3O^+ (3). Действительно, если рассматривать переходное состояние как состояние, в котором дробная часть α положительного заряда нейтрализована электроном, то вероятность переходного состояния пропорциональна $\exp\left[-\frac{n_1 \psi_x F}{RT} - \frac{\alpha(\varphi - \psi_x) F}{RT}\right]$, что приводит к тому же результату, так как $\varphi - \psi_x = \text{const}$.

этого, однако, приходится уже прибегнуть к определенной картине строения диффузного д. с. Из сопоставления хода потенциала в диффузном слое на рис. 1, рассчитанного по теории Гуи, следует, что нарушение инвариантности величины $\psi_x - \frac{RT}{n_2 F} \ln c$ при переходе от 10^{-3} к 10^{-2} N раствору наступает на расстояниях, превышающих $15 \text{ \AA}$ от внешней плоскости Гельмгольца, а при переходе от 10^{-2} к 10^{-1} N раствору — на расстояниях $> 5 \text{ \AA}$. Следует отметить, что в том случае, когда не соблюдается равновесие между переходным состоянием реакции и реагирующими частицами в растворе, анализ зависимости $\ln i$ от $\ln c$ также приводит к заряду частицы в объеме раствора*.

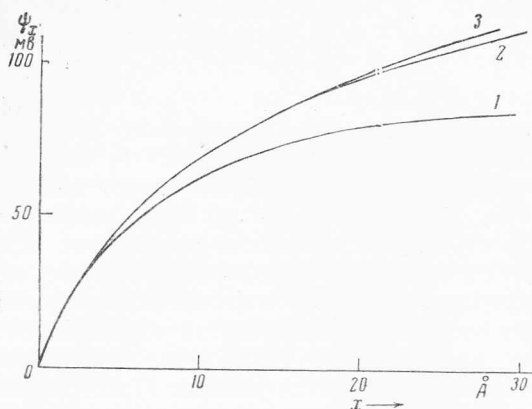


Рис. 1. Распределение потенциала в диффузном слое, отсчитанного по отношению к потенциалу на границе плотной и диффузной частей двойного слоя, для растворов 1—1 валентного электролита в концентрациях: 1 — 10^{-1} , 2 — 10^{-2} , 3 — 10^{-3} N при $\epsilon = -10 \text{ мк кул/см}^2$

в зависимости от c . Как следует из измерений А. Н. Фрумкина⁽⁷⁾, а также из рассчитанных ϵ , ϕ -кривых по величинам дифференциальной емкости в растворах LiCl, NaF, KCl и CsCl различных концентраций по данным⁽⁸⁾ и⁽⁹⁾, условие 1 соблюдается для изученных растворов в пределах точности измерений.

Рассмотренный метод расчета n_1 может быть применен также в том случае, когда восстанавливающийся анион R^{n_1} получается в результате предшествующей разрядки реакции $A^n \rightleftharpoons R^{n_1} \pm pX^m$ ($n = n_1 \pm mp$). Если скорость процесса определяется замедленным разрядом R^{n_1} при наличии равновесия между объемом раствора и поверхностным слоем, а фон не оказывает влияния на отношение $[A^n] : [R^{n_1}]$, то анализ зависимости $\ln i$ от $\ln c$ приведет к заряду R^{n_1} . Если добавляемый электролит содержит анионы, могущие влиять на химическое равновесие, то необходимо учитывать нарушение условия постоянства объемной концентрации R^{n_1} . Когда восстановлению подвергаются сразу R^{n_1} и A^n , то ход кривой в координатах $\ln i - \ln c$ должен зависеть от отношения $[A^n] : [R^{n_1}]$, ϕ и c , а также от изменения отношения $[A^n] : [R^{n_1}]$, если добавляемый электролит содержит X^m . Роль более высокозарядного аниона в процессе разрядки должна убывать при уменьшении c и увеличении $-\phi$ в соответствии с ростом при этом $-\psi_1$. Если скорость процесса определяется замедленным установлением равновесия по указанной реакции и толщина реакционного слоя мала по сравнению с толщиной д. с., то, принимая во внимание для A^n

* Действительно, согласно теории Левича⁽⁶⁾, константа скорости восстановления аниона на фоне 1—1 валентного электролита пропорциональна $\lambda^{-1} \exp(|n_1| - 1/2) F \psi_1 / RT$, где λ — дебаевская длина. Используя (4) и учитывая обратную пропорциональность λ величине $\sqrt{c}$, получим соотношение (6)

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial \ln c} \right)_{\psi - \frac{RT}{n_2 F} \ln c} = - \frac{n_1}{n_2}.$$

и X^m , находящихся в равновесии с объемом раствора, больцмановское распределение, приходим к выводу, что предложенный метод опять-таки дает заряд R^{n_1} . Таким образом, позволяя сделать вывод о величине n_1 , рассмотрение зависимости $\ln i - \ln c$ не дает ответа на вопрос, определяется ли скорость процесса предшествующей разрядку химической реакцией в д. с. или замедленным разрядом.

Проверка соотношения (5) для восстановления H_3O^+ на ртути по данным ^(10, 11) приводит к значениям n_1 , близким к 1. Расчет n_1 для восстанов-

ления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, по данным ⁽⁴⁾, дает $-2,7$ на фоне LiCl и $-3,0$ на фоне KCl и CsCl . Нами были измерены на ртутном капельном электроде поляризационные кривые восстановления 10^{-3} N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_8$ на фоне различных концентраций соответствен-
но NaF и NaCl (от $3 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-2} \text{ N}$), KCl (от $2 \cdot 10^{-3}$ до 10^{-2} N) и CsCl (от $5 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-3} \text{ N}$), а также в растворе 10^{-3} N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в присутствии различных концентраций $\text{LiCl} + \text{NaCl}$ (от 10^{-2} до $7 \cdot 10^{-2} \text{ N}$), причем отношение $[\text{Li}^+] : [\text{Na}^+]$ поддерживалось равным $10 : 1$. Кривые в растворах с добавками NaF и NaCl практически совпадали при потенциалах более отрицательных, чем т. н. з. После введения поправки на концентрационную поляризацию по теории Меймана — Багоцкого ⁽⁴⁾ был выполнен расчет n_1 , как это показано на рис. 2 (линии aa

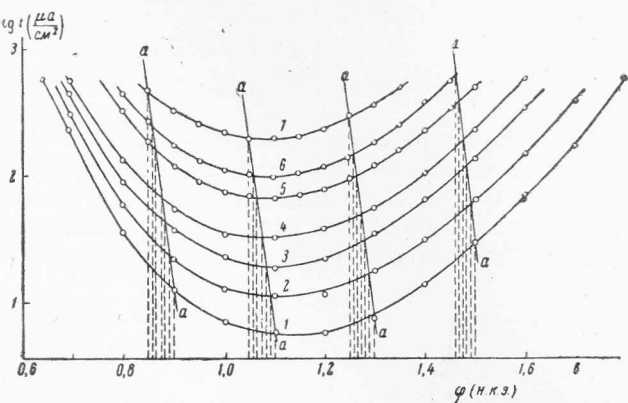


Рис. 2. Зависимость скорости восстановления 10^{-3} N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ от потенциала в присутствии NaF в концентрациях: 1 — $3 \cdot 10^{-3}$, 2 — $5 \cdot 10^{-3}$, 3 — $7 \cdot 10^{-3}$, 4 — 10^{-2} , 5 — $1,5 \cdot 10^{-2}$, 6 — $2 \cdot 10^{-2}$, 7 — $3 \cdot 10^{-2} \text{ N}$

соединяют точки, отвечающие условию $\phi - \frac{RT}{n_2 F} \ln a_{\pm} = \text{const}$). Рассчитанные средние для различных $-\epsilon$ величины n_1 равны $-1,78$ на фоне $\text{LiCl} + \text{NaCl}$, $-1,85$ на фоне NaF , $-1,90$ на фоне KCl и $-1,93$ на фоне CsCl и тем ближе к $n_1 = -2$, чем больше $-\epsilon$. Сделанный Гирстом ⁽²⁾ вывод о различной зарядности реагирующей частицы при восстановлении $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ при потенциалах нисходящей и восходящей ветвей кривой, не подтверждается. Более низкие значения n_1 , полученные на фоне LiCl , могут быть объяснены, по-видимому, тем, что в этом случае из-за меньшей скорости процесса на этом фоне использовались более высокие концентрации добавок, вследствие чего хуже выполнялось условие 1.

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

Поступило
21 VI 1962

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович, ДАН, 80, 906 (1951). ² L. Gierst, Transactions of the Symposium on Electrode Processes, Philadelphia, May 1959, Wiley, N. Y., 1961, p. 109. ³ A. N. Frumkin, Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, 1, 1961, p. 65. ⁴ 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). ⁵ А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 9, 629 (1937); Acta physicochimica, 6, 502 (1937). ⁶ В. Г. Левич, ДАН, 67, 309 (1949); 124, 869 (1959). ⁷ А. Н. Фрумкин, Phil. Mag., 40, 375 (1920). ⁸ D. Grahame, J. Am. Chem. Soc., 76, 4819 (1954). ⁹ Б. Б. Дамаскин, Диссертация, МГУ, 1959. ¹⁰ В. С. Багоцкий, ДАН, 58, 1387 (1947). ¹¹ Э. А. Мазниченко, Б. Б. Дамаскин, З. А. Иофа, ДАН, 138, 1377 (1961).

