

АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ

14

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ НЕЙТРАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ И ОРГАНИЧЕСКИХ КАТИОНОВ НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ *

[В кн.: Основные вопросы современной теоретической электрохимии:

Тр. XIV совещания международного комитета
по электрохимической термодинамике и кинетике.

М.: Мир, 1965, с. 302—317]

Сначала рассматривается случай, когда адсорбирующаяся частица не участвует в реакции. Основной эффект при адсорбции посторонних нейтральных молекул проявляется в снижении скорости процесса. Относящиеся к этому случаю наблюдения качественного характера из области полярографии, действия ингибиторов и электроосаждения металлов слишком многочисленны, чтобы их можно было охватить в настоящей работе. Следует остановиться только на некоторых вопросах.

Зависимость скорости реакции в присутствии адсорбированных слоев от заполнения поверхности и заряда частиц. Количественный опытный материал относится практически целиком к ртутному электроду, причем заполнение поверхности адсорбированными молекулами определялось по снижению емкости двойного слоя, электрокапиллярным измерениям или же вычислялось по уравнению Ильковича по времени, протекшему с момента начала роста капли, в предположении необратимости процесса адсорбции. Последний прием лежит в основе метода, экспериментально и теоретически разработанного чешскими исследователями, — сопоставления силы тока I на растущую каплю в присутствии и в отсутствие адсорбирующегося вещества [1]. Результаты проведенных до настоящего времени исследований в случае нейтральных адсорбирующихся молекул находятся в удовлетворительном соответствии с допущением, согласно которому тормозящее действие пропорционально доле закрытой поверхности, которая, в свою очередь, пропорциональна адсорбированному количеству молекул [2, 3]. Последний вывод является, несомненно, приближенным, так как площадь, приходящаяся на одну молекулу, вообще говоря, может несколько убывать с заполнением [4], однако имеющиеся опытные данные недостаточно точны для проверки этих выводов (см. также [5]).

Представление о пропорциональности скорости реакции незаполненной части поверхности неприменимо при величинах адсорбции Γ , близких к предельной Γ_{∞} . В этом случае, вероятно, нельзя говорить о свободной части поверхности; учитывая возможность некоторого изменения ориентации углеводородных це-

* Обобщающая работа, в которой рассмотрены как эффекты влияния не реагирующих адсорбирующихся веществ (ингибирование благодаря покрытию поверхности, двойнослойные эффекты, ингибирование продуктами реакции, роль природы металла), так и влияние заполнения поверхности реагентом в области малых, средних и больших значений. —

Примеч. редкол.

пей, следует предположить, что при значениях Γ , близких к предельной Γ_{∞} , поверхность полностью закрыта и с изменением Γ меняется не степень заполнения, а средняя толщина адсорбированного слоя. В этих условиях скорость процесса, вероятно, пропорциональна не $1-\theta$, а величине $\exp(-NW_d/RT)$, где W_d — работа, необходимая для того, чтобы создать в адсорбированном слое пору, вводя в нее реагирующую частицу в переходном состоянии реакции [6]. В отличие от случая, рассмотренного выше, в этих условиях степень торможения должна существенно зависеть от природы реагирующей частицы. Этим можно объяснить, почему торможение реакций восстановления неорганических катионов нейтральными или положительно заряженными органическими добавками существенно уменьшается в присутствии галоидных ионов [7]. Комплексообразование снижает гидратацию и увеличивает «растворимость» реагирующей частицы в поверхностном слое.

Как видно из сообщения М. А. Лошкарева [8], иная картина наблюдается для поверхностно-активных добавок анионного характера, что также объяснимо с изложенной точки зрения при учете электростатического взаимодействия между реагирующими частицами и частицами ингибитора. Если собственно электрохимический акт реакции протекает достаточно быстро, а работа проникновения велика, то стадия проникновения может стать наиболее медленной стадией процесса. В этом случае при потенциалах E , близких к потенциалу максимальной адсорбции поверхностно-активного вещества $E_{\max}$, при которых работа образования поры должна мало зависеть от потенциала, на i , E -кривых в определенном интервале потенциалов наблюдается предельный кинетический ток проникновения, практически не зависящий от потенциала (эффект Лошкарева).

Адсорбция органических ионов наряду с ингибирующими эффектами, зависящими от заполнения поверхности, оказывает влияние на кинетику электродных процессов и через изменение распределения зарядов в двойном электрическом слое. Примеры таких эффектов приведены в работе Я. Куты [9]. В общем случае необходимо учитывать непосредственное действие зарядов адсорбирующихся ионов на реагирующие частицы, вытеснение адсорбирующимися ионами ионов фона, входивших в состав двойного слоя, не нарушенного процессом адсорбции, и заполнение части поверхности адсорбирующимися ионами. Сочетание этих факторов может привести к сложной картине и переходам от торможения реакции к ее ускорению при изменении потенциала или концентрации адсорбирующегося вещества, как это видно, например, на рис. 1 (по данным Н. В. Николаевой-Федорович [10]). Естественно, что в случае реакций с участием заряженных частиц максимальное торможение достигается при совпадении знака заряда реагирующей частицы и частиц, обуславливающих торможение реакции.

Скорости реакций, протекающих в присутствии определенного поверхностно-активного вещества, могут быть весьма различны. Так, например, хорошо известно, что электровосстановление однозарядных ионов серебра или таллия ингибируется значительно труднее электровосстановления ионов меди или кадмия. Как показали работы Л. Холлека [11], такие различия выступают и между продуктами последовательных стадий одной и той же реакции. Соотношение скоростей ингибированных реакций должно определяться как увеличением энергии активации, вызванным присутствием адсорбированного слоя и зависящим в случае плотных адсорбированных слоев от природы переходного состояния реакции, так и соотношением скоростей тех же реакций в отсутствие ингибиторов. О последнем факторе иногда забывают, так как в поляро-

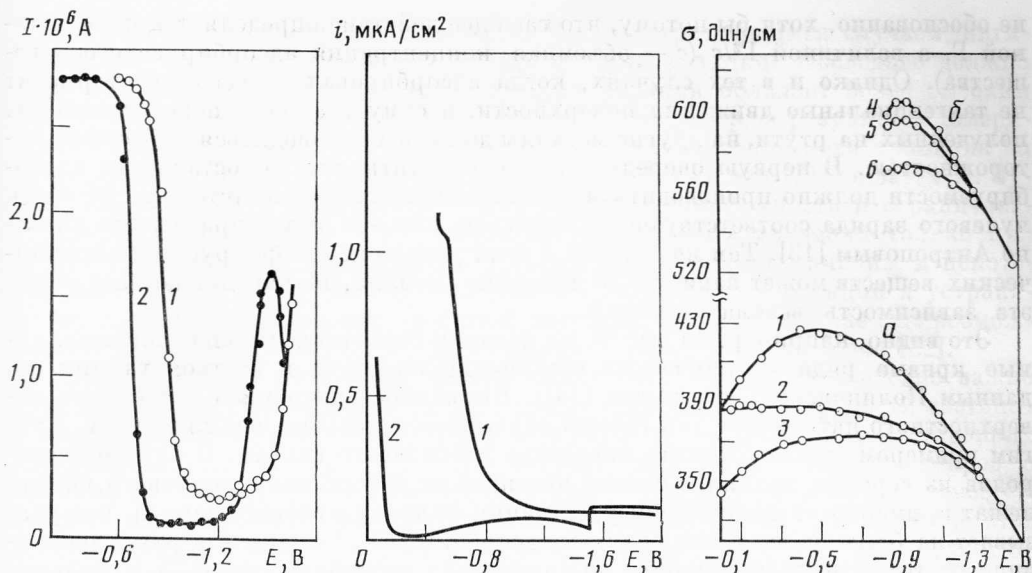


Рис. 1. Влияние $N(C_4H_9)_4^+$ на электровосстановление $PtCl_4^{2-}$

1 — $0,03 \cdot 10^{-3}$ М K_2PtCl_4 + $0,05$ М Na_2SO_4 ; 2 — $0,03 \cdot 10^{-3}$ М K_2PtCl_4 + $0,05$ М Na_2SO_4 + $1 \cdot 10^{-3}$ М $N(C_4H_9)_4^+$

Рис. 2. Влияние камфары на электровосстановление $Fe(CN)_6^{3-}$

1 — $0,033 \cdot 10^{-3}$ М $K_3Fe(CN)_6$; 2 — $0,033 \cdot 10^{-3}$ М $K_3Fe(CN)_6$, насыщенный камфарой

Рис. 3. Электрокапиллярные кривые ртути (а) и галлия (б) в присутствии органических веществ

1 — $0,5$ М Na_2SO_4 ; 2 — $0,5$ М Na_2SO_4 + $0,1$ М изоамиловый спирт; 3 — $0,5$ М Na_2SO_4 + $0,4$ М фенол; 4 — 1 М KCl ; 5 — 1 М KCl + $0,1$ М изоамиловый спирт; 6 — 1 М KCl + $0,5$ М фенол

графических условиях скорость неингибированной реакции часто определяется диффузией. Систематическое сопоставление скоростей ингибированных реакций со скоростями неингибированных реакций, не искаженных концентрационной поляризацией, может представить значительный интерес. Высказывалось предположение, что процессы, скорость которых определяется стадией перехода электрона, вообще не подвергаются ингибированию адсорбированными органическими веществами; это, однако, неверно, что видно на примере реакции восстановления иона $Fe(CN)_6^{3-}$ в $Fe(CN)_6^{4-}$, прекрасно поддающейся ингибированию (рис. 2, по неопубликованным данным Н. В. Николаевой-Федорович и К. В. Рыбалки).

Как показывают многочисленные опыты, проведенные на ртутном капальном электроде, действие адсорбированных веществ ослабляется при приближении к потенциалу их десорбции и полностью исчезает при этом потенциале [12].

Влияние природы металла. Поскольку исследование тормозящего действия легче всего проводить на ртутном, в частности, на капальном ртутном электроде, неоднократно делались попытки использовать данные, полученные этим путем, для сопоставления с тормозящим действием тех же веществ при их адсорбции на твердых электродах, например при их применении в качестве ингибиторов кислотной коррозии. При этом частично использовались и данные, полученные в результате гашения полярографических максимумов, что теоретически

не обоснованно, хотя бы потому, что гасящее действие определяется не величиной Γ , а величиной Γ^2/c (c — объемная концентрация адсорбирующегося вещества). Однако и в тех случаях, когда адсорбированное вещество тормозит не тангенциальные движения поверхности, а саму реакцию, перенос данных, полученных на ртути, на другие металлы должен производиться с большой осторожностью. В первую очередь следует отметить, что сопоставление адсорбируемости должно производиться при потенциалах, равноотстоящих от точек нулевого заряда соответствующих металлов, как это было справедливо указано Антроповым [13]. Тем не менее и в этих условиях адсорбируемость органических веществ может зависеть от природы металла, и, как показывает опыт, эта зависимость весьма заметная.

Это видно, например, из рис. 3, на котором сопоставлены электрокапиллярные кривые ряда органических соединений на ртути и жидком галлии (по данным Поляновской; см. также [14]). Вызванное адсорбцией понижение поверхностного натяжения для галлия оказывается меньше, чем для ртути. Другим примером может служить поведение гексилового спирта. В случае электродов из серебра, галлия и свинца потенциалы десорбции гексилового спирта лежат примерно на одинаковом расстоянии от точек нулевого заряда, что указывает на близкие значения энергии адсорбции [15]. Однако для ртути расстояние от точки нулевого заряда до потенциала десорбции на 0,25 В больше. Согласно З. А. Иофа и В. В. Батракову, судя по изменению величины водородного перенапряжения в растворах H_2SO_4 адсорбция гексилового спирта на железе не происходит; измерения емкости дают лишь очень небольшой эффект. В этом смысле имеется некоторое различие между железом и кобальтом, так как добавление гексилового спирта к раствору H_2SO_4 вызывает, по данным тех же авторов, небольшое повышение водородного перенапряжения и снижение емкости кобальтового электрода, несколько большее, чем в случае железа [16]. Пользуясь классической терминологией коллоидной химии, можно сказать, что железо гораздо более гидрофильно, чем другие перечисленные выше металлы, а ртуть наиболее гидрофобна.

В литературе неоднократно подчеркивался параллелизм между адсорбируемостью органических соединений на границе ртуть—раствор и их активностью в качестве ингибиторов кислотной коррозии железа [17, 18]. Однако, как это следует из работ З. А. Иофа и сотр., адсорбция ингибиторов на железе при потенциале саморастворения тесно связана с присутствием поверхностно-активных анионов (Cl^- , Br^- , I^- , SH^- [19]). Резкое различие между поведением железа и ртути наблюдается при использовании железа высокой чистоты и исключении действия следов SH^- , появляющихся при растворении технического железа в кислотах и усиливающих ингибирующее действие, особенно для ингибиторов основного характера [16].

Поскольку при адсорбции органических соединений из водных растворов всегда имеют дело с конкуренцией между молекулами воды и органического вещества (обстоятельство, значение которого было подчеркнуто Дж. Бокрисом, М. Деванатханом и К. Мюллером [20]), то для понимания отличающегося поведения разных металлов было бы важно знать свободную энергию смачивания незаряженной поверхности металла водой. Для жидких металлов величина эта может быть определена из поверхностных натяжений металла и воды и пограничного натяжения металл—вода в максимуме электрокапиллярной кривой. К сожалению, такие данные имеются только для галлия. Свободная энергия смачивания в этом случае оказывается равной 170—190 эрг/см², что заметно превышает величину для ртути 125 эрг/см².

Ингибирование продуктами реакции. Часто встречающимся случаем ингибирования является ингибирование продуктами реакции. Последнее должно быть особенно эффективным, если продукт реакции обладает более высоким молекулярным весом, чем исходное вещество, например, в результате димеризации. Типичным примером может служить восстановление иона тропилия на капельном ртутном электроде. Как показали С. И. Жданов [21], а затем П. Зуман [22], продукт реакции дитропилий блокирует поверхность и ограничивает скорость процесса, которая достигает нормальных значений только при более отрицательных потенциалах. Поверхностно-активные анионы и некоторые нейтральные молекулы вызывают десорбцию продуктов реакции и устраняют ингибирование. Зависимость I от E осложняется в этом случае еще возможностью различных ориентаций дитропилия в поверхностном слое [22].

Для понимания механизма электрохимических процессов особенно важно выяснение зависимости скорости реакции от адсорбции реагирующей частицы. В настоящее время этот вопрос менее ясен, чем вопрос о влиянии посторонних адсорбированных частиц. В первую очередь следует рассмотреть вопрос о влиянии на скорость реакции изменений адсорбции, связанных с зависимостью энергии адсорбции от электрического поля двойного слоя. На значение этой зависимости для кинетики электрохимических реакций с участием органических соединений впервые обратил внимание Л. И. Антропов [13]. Целесообразно отдельно рассмотреть случаи малых, средних и больших заполнений.

Малые заполнения. Этот вопрос был рассмотрен в работе А. Б. Эршлера, Г. А. Тедорадзе и С. Г. Майрановского [23] в предположении, что стадией, определяющей скорость процесса, является переход электрона. При малых заполнениях можно предположить, что скорость процесса пропорциональна адсорбированному количеству и что зависимость скорости реакции от потенциала наряду с обычно учитываемым изменением энергии активации реакции определяется изменением поверхностной концентрации. При этом допускают, что изменение вероятности реакции каждой отдельной адсорбированной молекулы под влиянием электрического поля может быть выражено величиной $\exp(-\alpha nFE/RT)$. Это предположение, вообще говоря, неправильно, так как поле двойного слоя может оказывать влияние на скорость процессов, не сопровождающихся изменением заряда, но связанных, например, с увеличением дипольного момента адсорбированной молекулы в переходном состоянии. Пример такого процесса приведен в докладе А. Винценц-Ходковской и З. Грабовского [24]. Однако учесть влияние поля на реакционную способность отдельных молекул в общем виде невозможно, к тому же этот учет, вероятно, не отразился бы на приводимых далее выводах. Так как зависимость стандартной свободной энергии адсорбции от потенциала электрода E определяется

величиной $-\frac{(C-C')(E-E_{\max})^2}{2RT\Gamma_{\infty}}$, где C и C' — емкости двойного слоя при $\theta = 0$ и $\theta = 1$; $E-E_{\max}$ — потенциал, отсчитанный от точки максимальной адсорбции, то скорость одноэлектронного перехода должна быть пропорциональна величине ¹

$$\exp \left[-\frac{(C-C')(E-E_{\max})^2}{2RT\Gamma_{\infty}} - \frac{\alpha EF}{RT} \right]. \quad (1)$$

¹ Эта теория была разработана для электрода типа ртути. При рассмотрении поведения органического вещества, адсорбированного на платиновом электроде, следует иметь в виду, что в этом случае изменение электродного потенциала влияет на заполнение поверхности водородом и кислородом, которое также сказывается на адсорбции органики [25].

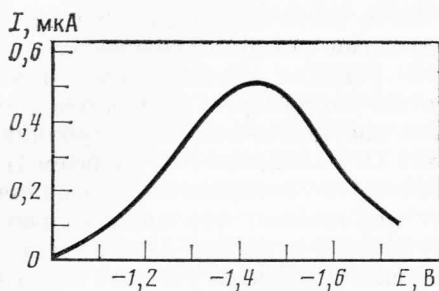


Рис. 4. Поларограмма восстановления хлористого бензила в присутствии катионов Na^+
Состав раствора: 60% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 0,0009 М $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ + 0,5 М $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$

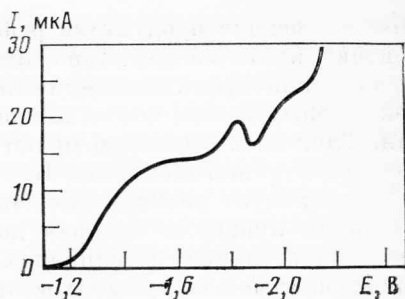


Рис. 5. Поларограмма восстановления хлористого бензила в присутствии катионов Cs^+
Состав раствора: 40% CH_3OH + 0,003 М $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ + 0,00075 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 0,05 М CsCl

При сдвиге потенциала E в отрицательную сторону величина эта проходит через максимум при

$$E_e = E_{\max} - \frac{\alpha F \Gamma_{\infty}}{C - C'} \quad (2)$$

Если положить $\alpha = 0,5$, $C - C' = 13$ мкФ/см², $\Gamma_{\infty} = 5 \cdot 10^{-10}$ моль/см² и $E_{\max} = -0,6$ В (по н.к.э.), что соответствует условиям, часто наблюдающимся при адсорбции алифатических соединений, то $E_e = -1,85$ В. Таким образом, скорость электровосстановления при достаточно отрицательных потенциалах должна была бы проходить через максимум и затем падать. Кривые с максимумом действительно наблюдаются при некоторых реакциях восстановления, однако, как правило, вслед за спадом появляется новый подъем скорости процесса, причем вторая восходящая ветвь характеризуется обычными значениями α . На рис. 4, относящемся к восстановлению хлористого бензила на фоне 0,5 М раствора ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ + 60% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), второй подъем поляризационной кривой скрыт за волной фона, но проявляется в присутствии CsCl (рис. 5, по данным А. Б. Эршлера, Г. А. Тедорадзе и С. Г. Майрановского [23]).

Известны также многочисленные поляризационные кривые реакций электровосстановления в области сильно отрицательных потенциалов, не обнаруживающих никаких аномалий наклона. Приходится допустить, что при достаточно отрицательных потенциалах первое слагаемое в выражении в скобках в правой части уравнения (1) меньше, чем это предполагалось. Такое уменьшение рассматриваемого члена может быть обусловлено как малостью величины $C - C'$, так и более высоким значением Γ_{∞} , т.е. меньшей величиной площади, приходящейся на одну молекулу. Иначе говоря, следует предположить, что адсорбция молекул в переходном состоянии реакции при отрицательных потенциалах вызывает гораздо меньшее нарушение строения двойного слоя, чем это следовало бы ожидать по данным, полученным на основании измерений дифференциальной емкости. Отсюда можно было бы сделать вывод, что при потенциалах более отрицательных, чем катодный пик десорбции, реагирующие частицы не находятся в адсорбированном состоянии и реакция происходит за счет туннельных переходов на расстояния, превышающие толщину двойного слоя.

Действительно, вывод о возможности реакции без предварительной адсорбции неоднократно приводился в современной литературе (З. Грабовски, П. Де-лахей, М. Брайтер). Правда, имеющийся экспериментальный материал недостаточен для решения этого фундаментального вопроса. Кроме того, необходимо отметить, что этому выводу противоречит наблюдаемая сильная зависимость скорости восстановления в области отрицательных потенциалов от строения двойного электрического слоя. В качестве примера можно привести потенциал полуволны восстановления β -бромпропионитрила на фоне хлоридов различных катионов, присутствующих в 0,1 М концентрации (по данным Л. Г. Феоктистова [26]). Для LiCl значение $E_{1/2}$ отщепления брома равно $-2,03$ В, для KCl $-1,92$ В и для CsCl $-1,80$ В. При восстановлении иодбензола (данные А. В. Эршлера, Б. А. Прейс и Г. А. Тедорадзе) в 85%-ном этаноле на фоне 0,1 М раствора $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ $E_{1/2} = -1,74$ В, 0,1 М раствора $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ $E_{1/2} = -1,67$ В и на фоне 0,1 М раствора CsCl $E_{1/2} = -1,53$ В (нас. к.э.). Эти данные указывают на заметное взаимодействие между отрицательно заряженной частью реагирующей частицы и образующими внешнюю обкладку двойного слоя катионами, подобное тому, что в еще большей мере выражено при электровосстановлении анионов.

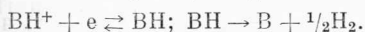
Аналогичные соотношения наблюдаются и при других реакциях электровосстановления галоидпроизводных. Таким образом, следует предположить, что по крайней мере в этих случаях реагирующая частица в переходном состоянии реакции ориентирована полярной группой не в сторону раствора, а в сторону электрода, вероятно, с образованием катионного мостика, как это наблюдается при восстановлении анионов. Пока нельзя определить, насколько этот вывод имеет общий характер.

Влияние зависимости адсорбции от поля двойного слоя на кинетику реакции, как было показано С. Г. Майрановским, отчетливо выступает в случае «поверхностных» волн каталитического выделения водорода на ртутном электроде [27]. В интервале потенциалов, в котором стадией, определяющей скорость процесса, является образование разряжающейся с выделением водорода частицы ВН^+ , образующейся из адсорбированного основания В при взаимодействии с донорами протонов², наблюдается уменьшение каталитического тока при росте отрицательного потенциала. Зависимость скорости реакции от потенциала хорошо выражается в предположении пропорциональности адсорбированного количества величине

$$\exp \left[- \frac{(C - C')(E - E_{\max})^2}{2RT\Gamma_{\infty}} \right],$$

причем значения констант лежат в обычных пределах, например $C - C' = 10$ мкФ/см² и $\Gamma_{\infty} = 3,2 \cdot 10^{-10}$ моль/см² в случае каталитической волны анабаина. На рис. 6 сопоставлены рассчитанные и найденные на опыте каталитические волны водорода, вызываемые хином в боратном буфере при pH 9,5

² Дальнейшая реакция идет по схеме



Количественный расчет предполагает, что донором протонов служит нейтральная молекула (например, вода или борная кислота), концентрацию которой в поверхностном слое в рассматриваемом интервале потенциалов можно считать постоянной. Приведенные в настоящей работе количественные соотношения не учитывают осложнений, связанных с особенностями действия капельного электрода (например, неполное установление адсорбционного равновесия); эти затруднения учтены в оригинальных работах.

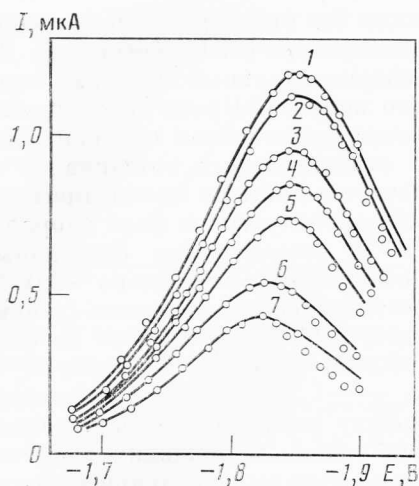


Рис. 6. Каталитические волны водорода, вызываемые хинином ($3 \cdot 10^{-6}$ М) в боратном буфере (рН 9,5)

Концентрация Na^+ , моль/л: 1 — 0,040; 2 — 0,045; 3 — 0,050; 4 — 0,055; 5 — 0,060; 6 — 0,070; 7 — 0,080

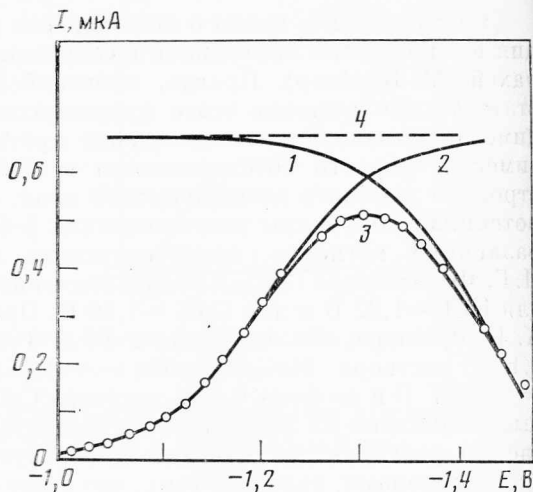


Рис. 7. Ожидаемый вид полярограммы при восстановлении 5-бром-2-ацетилтиофена в случае зависимости кинетики только от стадии протонизации и диффузии (1) и постоянства адсорбированного количества (2)

3 — первая волна восстановления на фоне 0,1 М КСl + 0,1 М КОН; 4 — предельный ток диффузии

при различной концентрации ионов Na^+ в растворе [28]. Изменение концентрации Na^+ вызывает сдвиг ψ -потенциала и влияет как на протолитическое равновесие в поверхностном слое между буферными компонентами раствора, так и на десорбционные эффекты.

В отличие от реакции отщепления галоида, при поверхностных каталитических токах замена Li^+ на Cs^+ в электролите фона приводит к снижению скорости реакции и к увеличению десорбирующего действия.

С. Г. Майрановским была развита количественная теория реакций электровосстановления на капельном электроде, одной из стадий которых является протонизация адсорбированной молекулы [27]. При достаточно отрицательных потенциалах из-за ускорения электронного перехода стадия протонизации определяет скорость процесса, и сила тока убывает при росте поляризации с падением заполнения. Кривая 3 (рис. 7) дает вычисленные и найденные на опыте значения тока для первой волны восстановления 5-бром-2-ацетилтиофена (на фоне 0,1 М КСl + 0,1 М КОН), кривая 2 выражает форму волны, которая может наблюдаться при независимости адсорбции от потенциала, кривая 1 — форму волны, которая наблюдалась бы, если бы кинетика процесса зависела только от стадий протонизации и диффузии (кривая 4 — предельный ток диффузии). При расчете принималось, что величина $\frac{C - C'}{2RT\Gamma_\infty}$ равна $11,3 \text{ В}^{-2}$, что

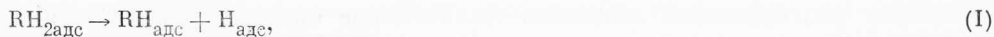
соответствовало бы $\Gamma_\infty = 1,85 \cdot 10^{-10}$ моль/см² при $C - C' = 10 \text{ мкФ/см}^2$, т. е., по-видимому, слишком большой величине площади на адсорбированную молекулу. Возможно, что относительно быстрый спад адсорбции с потенциалом связан с отталкиванием отрицательно заряженной поверхностью атома Вг, что не было учтено в расчете. Как это следует из сопоставления кинетики про-

цесса в присутствии различных катионов, в рассматриваемом случае на явление десорбции влияет взаимодействие атома брома с катионами двойного слоя [29].

Средние заполнения. При средних заполнениях выступают силы взаимодействия между адсорбированными частицами, которые могут проявляться в виде притяжения или отталкивания. В случае достаточно хорошо выраженного притягательного взаимодействия при катодной поляризации в узком интервале потенциалов происходит резкое снижение заполнения поверхности, которому соответствует появление хорошо известных пиков на кривых зависимости C от E (при достаточно высоких значениях аттракционной постоянной a максимум на кривой емкости соответствует заполнению $\theta \approx 0,5$). Можно было бы ожидать при потенциале пика заметного изменения скорости реакции и наклона поляризационной кривой, причем величины и даже знак эффектов должны зависеть от характера взаимодействия молекулы в переходном состоянии реакции с адсорбированными молекулами в их исходном состоянии. Если это взаимодействие не слишком сильно отличается от взаимодействия между адсорбированными молекулами в их исходном состоянии, следует ожидать снижения скорости процесса при десорбции. Поиски этого эффекта пока не дали убедительных результатов.

Вопрос о кинетике адсорбции и следующей за адсорбцией реакции замедленного разряда для частиц, подчиняющихся адсорбционной изотерме Темкина, в последнее время рассматривали П. Делахей и Д. Могильнер [30]. Изотерма Темкина, указывающая на отталкивательное взаимодействие между адсорбированными молекулами при адсорбции на однородной поверхности ртути, применима только лишь к небольшим молекулам с заметным дипольным моментом и к ароматическим соединениям при плоском расположении кольца на положительно заряженном металле. Пока, по-видимому, не имеется опытных данных по кинетике реакций на ртутном электроде, которые относились бы к этим условиям. Изотерма Темкина была первоначально выведена для адсорбции на равномерно-неоднородной поверхности платины [31, 32] и применена к объяснению реакционного поведения в предположении, что изменение энергии активации составляет некоторую определенную часть изменения энергии адсорбции, причем в области средних заполнений скорость реакции с участием адсорбированных молекул должна экспоненциально зависеть от степени заполнения [32].

Реакционное поведение молекул, адсорбированных на неоднородной поверхности, отличается некоторыми неожиданными особенностями. Так, стадией, определяющей скорость окисления спиртов на чистой поверхности платины при не слишком положительных потенциалах, является, по-видимому, отрыв атома водорода от адсорбированной молекулы



т. е. чисто химический процесс, в котором не участвуют заряженные частицы. Между тем зависимость скорости этой реакции от потенциала в определенном интервале потенциалов выражается формулой Тафеля. Это можно объяснить, если учесть, что скорость реакции (I) определяется энергией адсорбции продукта реакции водорода, последняя же меняется в зависимости от степени заполнения неоднородной поверхности адсорбированным водородом, который находится в равновесии с ионами водорода в растворе. Учет зависимости этого равновесия от потенциала электрода и приводит к искомому выражению для скорости реакции [33]. Пример этот показывает, насколько трудно в некоторых

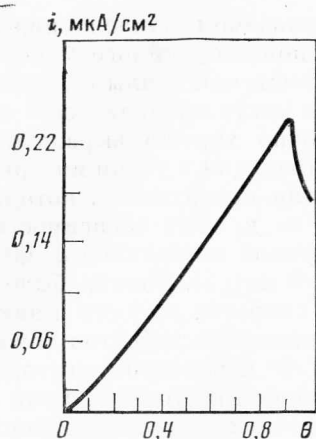


Рис. 8. Зависимость каталитического тока выделения водорода в растворе 0,2 М HCl + $(C_6H_5)_2NH$ от θ при $E = -0,8$ В (отн. н.к.э.)

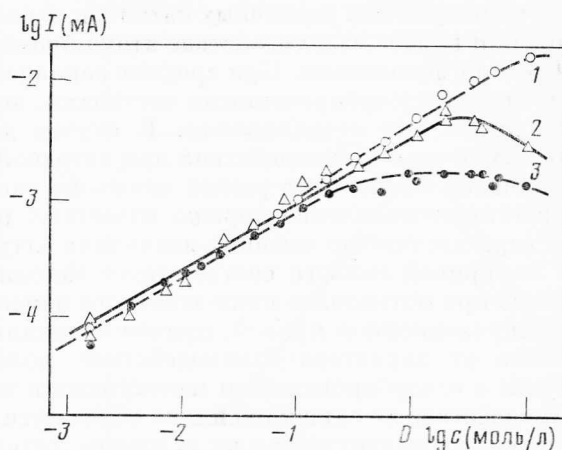


Рис. 9. Зависимость скорости окисления CH_3OH в 0,5 М H_2SO_4 от концентрации CH_3OH E , В (отн. н.в.э.): 1 — 1,35; 2 — 0,85; 3 — 0,65

случаях делать выводы о природе стадии, определяющей скорость процесса, из зависимости потенциала от логарифма плотности тока.

Большие заполнения. Во всех рассмотренных до сих пор случаях скорость реакции монотонно возрастала с заполнением, хотя и по различным законам в зависимости от формы изотермы адсорбции. Однако при заполнениях, приближающихся к единице, можно ожидать и обратный эффект — автоблокировку поверхности исходным веществом, если частица в переходном состоянии реакции занимает большую площадь, чем в нормальном адсорбированном состоянии. На рис. 8 дана зависимость от степени заполнения скорости каталитического выделения водорода из растворов $(C_6H_5)_2NH + 0,2$ М HCl, которая определяется скоростью разряда адсорбированных ионов дифениламмония (по неопубликованным данным Д. И. Джапаридзе и Г. А. Тедорадзе). Для HCl указанной концентрации в поверхностном слое находятся в основном молекулы основания $(C_6H_5)_2NH$. Степени заполнения определялись по снижению дифференциальной емкости двойного слоя. Как видно из рисунка, при приближении к $\theta = 1$ наблюдается, хотя и не очень значительный, но ясно выраженный спад силы тока, иначе говоря, скорость реакции уменьшается при увеличении концентрации реагирующего вещества. Аналогичное явление наблюдается и на фоне 1 М HCl, хотя зависимость плотности тока от E имеет в этом случае более сложный характер [34]. На рис. 9 приведены в логарифмической шкале зависимости скорости окисления метанола от его объемной концентрации при различных потенциалах [35]. И в этом случае при не слишком положительных потенциалах выступает упомянутый эффект больших заполнений.

Эта работа далеко не исчерпывает всей проблемы влияния адсорбции на кинетику электродных процессов. Такую задачу автор себе и не ставил. Он считал необходимым указать на те вопросы, которые, по его мнению, заслуживают в настоящее время особого внимания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Koryta J.— Coll. Czechosl. Chem. Communs, 1953, vol. 18, N 2, p. 206—213; Weber J., Kouřecsky J., Koryta J.— Ztschr. Elektrochem., 1959, Bd. 63, N 5, S. 583—588.
2. Gierst L. Cinétique d'approche et reactions d'électrodes irréversibles: Thésis. Bruxelles, 1958. 205 p.
3. Müller W., Lorenz W.— Ztschr. phys. Chem. (BRD), 1961, Bd. 27, N 1/2, S. 23—33.
4. Дамаскин Б. Б., Вазржичка С., Григорьев Н. Б.— Журн. физ. химии, 1962, т. 36, № 11, с. 2530—2532.
5. Венкатесан В. К., Дамаскин Б. Б., Николаева-Федорович Н. В.— Журн. физ. химии, 1965, т. 39, № 1, с. 129—133.
6. Frumkin A.— In: Advances in electrochemistry and electrochemical engineering / Ed. P. Delahay. N. Y. etc.: Intersci. publ., 1961, vol. 1, p. 65—121.
7. Мартиросян А. П., Крюкова А. А.— Журн. физ. химии, 1953, т. 27, № 6, с. 851—865.
8. Лошкарев М. А., Крюкова А. А., Лошкарев Ю. М., Дьяченко Т. Ф.— В кн.: Основные вопросы современной теоретической электрохимии/Под ред. А. Н. Фрумкина. М.: Мир, 1965, с. 380—389.
9. Кута Я., Вебер Я.— В кн.: Основные вопросы современной теоретической электрохимии/Под ред. А. Н. Фрумкина. М.: Мир, 1965, с. 414—424.
10. Николаева-Федорович Н. В., Фокина Л. А., Петрий О. А.— Докл. АН СССР, 1958, т. 122, № 4, с. 639—642.
11. Holleck L., Kastening B., Williams R. D.— Ztschr. Elektrochem., 1962, Bd. 66, N 5, S. 396—401.
12. Николаева Н. В., Фрумкин А. Н., Иофа З. А.— Журн. физ. химии, 1952, т. 26, № 9, с. 1326—1336.
13. Антропов Л. И.— Тр. Ереван. политехн. ин-та, 1946, № 2, с. 97—110.
14. Фрумкин А. Н., Поляновская Н. С., Григорьев Н. Б.— Докл. АН СССР, 1964, т. 157, № 6, с. 1455—1458.
15. Севастьянов Э. С., Лейкис Д. И.— Изв. АН СССР. Сер. хим. 1964, № 3, с. 450—453.
16. Иофа З. А., Батраков В. В., Хо Нгюк-ба.— Защита металлов, 1965, т. 1, № 1, с. 55—62.
17. Антропов Л. И.— In: 1st International congress on metallic corrosion. L.: Butterworths, 1962, p. 147—155; Антропов Л. И.— Журн. физ. химии, 1963, т. 37, № 5, с. 965—978.
18. Blomgren E., Bockris J. O'M.— J. Phys. Chem., 1959, vol. 63, N 9, p. 1475—1484.
19. Иофа З. А., Томашица Г. Н.— Журн. физ. химии, 1960, т. 34, № 5, с. 1036—1043; Иофа З. А.— Вестн. МГУ. Сер. мат., мех., астр., физ., хим., 1956, № 2, с. 139—160.
20. Bockris J. O'M., Devanathan M. A. V., Müller K.— Proc. Roy. Soc. London A, 1963, vol. 274, N 1356, p. 55—79.
21. Zhdanov S. I.— Ztschr. phys. chem. (DDR), Sonderheft, 1958, S. 235—242; Жданов С. И., Фрумкин А. Н.— Докл. АН СССР, 1958, т. 122, № 3, с. 412—415.
22. Zuman P., Chodkowski J.— Coll. Czechosl. Chem. Communs, 1962, vol. 27, N 4, p. 759—774.
23. Эршлер А. Б., Тедорадзе Г. А., Майрановский С. Г.— Докл. АН СССР, 1962, т. 145, № 6, с. 1324—1327.
24. Виницену-Ходковска А., Грабовски З.— В кн.: Основные вопросы современной теоретической электрохимии/Под ред. А. Н. Фрумкина. М.: Мир, 1965, с. 390—405.
25. Фрумкин А. Н.— Докл. АН СССР, 1964, т. 154, № 6, с. 1432—1433.
26. Feoktistov L. G., Zhdanov S. I.— Electrochim. acta, 1965, vol. 10, N 7, p. 657—662.
27. Майрановский С. Г.— Докл. АН СССР, 1960, т. 133, № 1, с. 162—165.
28. Майрановский С. Г., Клякина Л. Д., Фрумкин А. Н.— Докл. АН СССР, 1961, т. 141, № 1, с. 147—150.
29. Майрановский С. Г., Барашкова Н. В., Волькенштейн Ю. Б.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, № 9, с. 1539—1547.
30. Delahay P., Mohilner D. M.— J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, N 22, p. 4247—4252; In: The First Australian conference on electrochemistry: Abstr. Pap. Sydney: Hobart, 1963, p. 53—57.
31. Slygin A., Frumkin A.— Acta physicochim. URSS, 1935, vol. 3, N 6, p. 791—818.
32. Темкин М. И.— Журн. физ. химии, 1941, т. 15, № 3, с. 296—332.
33. Фрумкин А. Н., Подловченко Б. И.— Докл. АН СССР, 1963, т. 150, № 2, с. 349—352.
34. Фрумкин А. Н., Джапаридзе Д. И., Тедорадзе Г. А.— Докл. АН СССР, 1963, т. 152, № 1, с. 164—167.
35. Хазова О. А., Васильев Ю. Б., Багоцкий В. С.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, № 9, с. 1531—1539.