

СООТНОШЕНИЯ БРЕНСТЕДА В КИНЕТИКЕ СЛОЖНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

Б. М. Графов, А. Н. Фрумкин

Институт электрохимии Академии наук СССР, Москва

Феноменологическая теория кинетики электродных процессов [1] строится на следующих трех основных положениях.

1. Скорость отдельной элементарной стадии сложной электрохимической реакции носит активационный характер.
2. Энергия активации прямого и обратного процессов элементарной стадии связана с теплотой реакции линейными соотношениями Бренстеда.
3. В соотношения Бренстеда входит теплота не всего сложного электродного процесса, а только теплота рассматриваемой элементарной стадии.

Указанные три положения были использованы в многочисленных работах по кинетике электродных процессов. Существенно, однако, что при получении явной зависимости от потенциала делалось дополнительное предположение о целочисленности электронов, эффективно переносимых в ходе отдельной элементарной стадии. Для адсорбционных стадий это дополнительное предположение из-за изменения структуры двойного электрического слоя может оказаться нарушенным. Впервые такая возможность была учтена в работах по теории импеданса электрохимических реакций [2].

Проведем анализ кинетических уравнений теории замедленного разряда, принимая во внимание возможность эффективного переноса дробного числа электронов на отдельных адсорбционных стадиях сложного электрохимического процесса.

В качестве примера рассмотрим двухстадийную электрохимическую реакцию типа



протекающую по схеме рисунка. С учетом активационного характера ад-

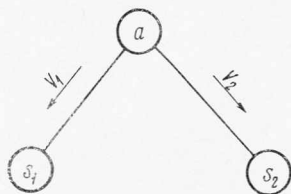


Схема сложной электрохимической реакции с двумя адсорбционными стадиями: s_1 и s_2 — условные обозначения состояний реагирующих частиц окисленной и восстановленной форм вблизи поверхности электрода, a — условное обозначение адсорбированного состояния

сорбционных процессов кинетические уравнения теории замедленного разряда представимы в виде

$$\begin{aligned} V_1 &= k_{1f} \Phi_{1f}(A) \exp[-W_{1f}(\varphi, A)/RT] - k_{1b} c_1 \Phi_{1b}(A) \exp[-W_{1b}(\varphi, A)/RT], \\ V_2 &= k_{2f} \Phi_{2f}(A) \exp[-W_{2f}(\varphi, A)/RT] - k_{2b} c_2 \Phi_{2b}(A) \exp[-W_{2b}(\varphi, A)/RT], \end{aligned} \quad (1)$$

где V_1 и V_2 — потоки реагирующих частиц стадий 1 и 2 соответственно (за положительное направление принято направление от электрода в раствор); функции Φ зависят только от количества частиц A , находящихся в адсорбированном состоянии a (рисунок); k — константы скорости, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, c_1 и c_2 — концентрации частиц окисленной и восстановленной форм вблизи поверхности электрода (раствор по реагирующим частицам считается разбавленным); f — индекс прямого процесса; b — индекс обратного процесса отдельной элементарной стадии.

В уравнениях (1) учтено, что в общем случае энергии активации W могут быть функциями потенциала электрода φ и адсорбированного количества A . В такой постановке вопрос о выборе электрической переменной теряет свою актуальность.

Допустим, что имеют место линейные соотношения Бренстеда

$$\begin{aligned} dW_{1f} &= -\beta_1 dW_1, & dW_{1b} &= \alpha_1 dW_1, \\ dW_{2f} &= \alpha_2 dW_2, & dW_{2b} &= -\beta_2 dW_2, \end{aligned} \quad (2)$$

где dW_1 и dW_2 — изменения теплот процессов 1 и 2 соответственно; $\alpha_1 + \beta_1 = 1$, $\alpha_2 + \beta_2 = 1$, α_1 , β_1 , α_2 , β_2 — постоянные.

Из (2) следует, что

$$\alpha_1 dW_{1f} + \beta_1 dW_{1b} = 0, \quad \beta_2 dW_{2f} + \alpha_2 dW_{2b} = 0.$$

Отсюда при $A = \text{const}$ получаем

$$\alpha_1 \left(\frac{\partial W_{1f}}{\partial \varphi} \right)_A + \beta_1 \left(\frac{\partial W_{1b}}{\partial \varphi} \right)_A = 0, \quad \beta_2 \left(\frac{\partial W_{2f}}{\partial \varphi} \right)_A + \alpha_2 \left(\frac{\partial W_{2b}}{\partial \varphi} \right)_A = 0. \quad (3)$$

На основе адсорбционного уравнения Гиббса обратимого электрода [3] или соотношения взаимности Онзагера [4] можно написать

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \varphi} \right)_A = n_1 F, \quad \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \varphi} \right)_A = -n_2 F, \quad (4)$$

где μ_1 и μ_2 — химические потенциалы веществ 1 и 2, рассматриваемые функции потенциала и адсорбированного количества; n_1 и n_2 — числа электронов, эффективно переносимых в ходе элементарного акта стадий 1 и 2 соответственно [4].

Используя идеальность раствора по частицам 1 и 2, перепишем (4) в виде

$$RT \left(\frac{\partial \ln c_1}{\partial \varphi} \right)_A = n_1 F, \quad RT \left(\frac{\partial \ln c_2}{\partial \varphi} \right)_A = -n_2 F. \quad (5)$$

В равновесных условиях из кинетических уравнений (1) следуют изо-термы адсорбции

$$k_{1f} \Phi_{1f}(A) \exp[-W_{1f}(\varphi, A)/RT] = k_{1b} \Phi_{1b}(A) c_1 \cdot \exp[-W_{1b}(\varphi, A)/RT], \quad (6)$$

$$k_{2f} \Phi_{2f}(A) \exp[-W_{2f}(\varphi, A)/RT] = k_{2b} \Phi_{2b}(A) c_2 \exp[-W_{2b}(\varphi, A)/RT].$$

Из (6) после логарифмирования и дифференцирования по потенциалу при неизменном адсорбированном количестве находим

$$-\left(\frac{\partial W_{1f}}{\partial \varphi} \right)_A = RT \left(\frac{\partial \ln c_1}{\partial \varphi} \right)_A - \left(\frac{\partial W_{1b}}{\partial \varphi} \right)_A,$$

$$-\left(\frac{\partial W_{2f}}{\partial \varphi} \right)_A = RT \left(\frac{\partial \ln c_2}{\partial \varphi} \right)_A - \left(\frac{\partial W_{2b}}{\partial \varphi} \right)_A. \quad (7)$$

Проведем сравнение соотношений (3), (5), (7). В результате получим, что энергии активации адсорбционных стадий электрохимической реакции и числа электронов, эффективно переносимых в ходе этих стадий, связаны между собой соотношениями

$$\left(\frac{\partial W_{1f}}{\partial \varphi} \right)_A = -\beta_1 n_1 F, \quad \left(\frac{\partial W_{1b}}{\partial \varphi} \right)_A = \alpha_1 n_1 F,$$

$$\left(\frac{\partial W_{2f}}{\partial \varphi} \right)_A = \alpha_2 n_2 F, \quad \left(\frac{\partial W_{2b}}{\partial \varphi} \right)_A = -\beta_2 n_2 F. \quad (8)$$

Применим соотношения (8) к широко известному случаю электровосстановления органических веществ с предшествующей равновесной адсорбционной стадией [5]. Будем для простоты считать, что изотерма адсорбции является изотермой Генри с квадратичной зависимостью работы адсорбции от потенциала электрода:

$$B_0 \exp[-a(\varphi - \varphi_m)^2] c_1 = A, \quad (9)$$

где B_0 и a — постоянные, φ_m — потенциал максимальной адсорбции. После логарифмирования (9) получаем

$$\ln c_1 = \ln A + a(\varphi - \varphi_m)^2 - \ln B_0. \quad (10)$$

Подстановка (10) в первое уравнение (5) приводит к линейной связи между эффективным числом электронов и потенциалом электрода

$$n_1 F = RT \left(\frac{\partial \ln c_1}{\partial \varphi} \right)_A = 2RTa(\varphi - \varphi_m). \quad (11)$$

Следовательно, для энергий активации замедленной второй адсорбционной стадии, согласно (8) и (11), можно написать:

$$\left(\frac{\partial W_{2f}}{\partial \varphi} \right)_A = \alpha_2 F(n - n_1) = \alpha_2 F[n - 2RTa(\varphi - \varphi_m)/F],$$

$$\left(\frac{\partial W_{2b}}{\partial \varphi} \right)_A = -\beta_2 F(n - n_1) = -\beta_2 F[n - 2RTa(\varphi - \varphi_m)/F]. \quad (12)$$

Отсюда непосредственно вытекает, что уравнение замедленного разряда для второго адсорбционного процесса имеет вид

$$V_2 = k_{2f} A \exp [-\alpha_2 F n (\varphi - \varphi_m) / RT + \alpha_2 a (\varphi - \varphi_m)^2] - k_{2b} c_2 \exp [\beta_2 F n (\varphi - \varphi_m) / RT - \beta_2 a (\varphi - \varphi_m)^2], \quad (13)$$

если принять, что поток адсорбции этого процесса пропорционален объемной концентрации восстановленной формы c_2 , а поток десорбции — концентрации адсорбированных частиц A .

Исключив на основе изотермы (9) поверхностную концентрацию адсорбированных частиц A , придем к окончательному выражению для кинетического уравнения рассматриваемого электродного процесса:

$$V_2 = k_{2f}' c_1 \exp [-\alpha_2 F n (\varphi - \varphi_m) / RT] \exp [-\beta_2 a (\varphi - \varphi_m)^2] - k_{2b} c_2 \exp [\beta_2 F n (\varphi - \varphi_m) / RT] \exp [-\beta_2 a (\varphi - \varphi_m)^2], \quad (14)$$

где $k_{2f}' = k_{2f} B_0$.

В случае сильной необратимости получаем уравнение

$$V_2 = k_{2f}' c_1 \exp [-\alpha_2 F n (\varphi - \varphi_m) / RT] \exp [-\beta_2 a (\varphi - \varphi_m)^2], \quad (15)$$

которое отличается от кинетического уравнения работы ^[5] тем, что вместо множителя $\exp [-a(\varphi - \varphi_m)^2]$ стоит множитель $\exp [-\beta_2 a(\varphi - \varphi_m)^2]$. При удалении от потенциала максимальной адсорбции эти множители могут существенно различаться по величине.

Выражаем благодарность за полезные обсуждения Б. Н. Кабанову, Л. И. Кришталуку, Р. Р. Догондзе, Б. Б. Дамаскину и А. М. Кузнецову.

Поступила
31 октября 1974 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, *Z. phys. Chem.*, **160**, 116 (1932); **164**, 121 (1933); А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, Э. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, *Кинетика электродных процессов*, Изд. Моск. ун-та, 1952.
2. M. Senda, P. Delahay, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1580 (1961); W. Lorenz, G. Salié, *Z. phys. Chem.*, **218**, 198, 259 (1961); P. Delahay, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2067, 2373 (1966).
3. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Б. Б. Дамаскин, *Электрохимия*, **6**, 614 (1970); *J. Electroanal. Chem.*, **27**, 81 (1970).
4. Б. М. Графов, Э. В. Пекар, *Электрохимия*, **8**, 8 (1972); *J. Electroanal. Chem.*, **31**, 137 (1971).
5. А. Б. Эршлер, Г. А. Тедорадзе, С. Г. Майрановский, *Докл. АН СССР*, **145**, 1324 (1962).