

МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ ДВУХ ПРОЦЕССОВ, ОДНОВРЕМЕННО ПРОТЕКАЮЩИХ НА ЭЛЕКТРОДЕ

Ю. В. Плесков

В практике электрохимических исследований нередко сталкиваются с необходимостью разделения двух процессов, одновременно идущих на электроде в определенном интервале потенциалов. Так, например, полярографические волны восстановления или окисления различных веществ на ртутном капельном электроде искажаются при высоких отрицательных потенциалах в результате одновременного выделения водорода или разряда иона фона, а при потенциалах, положительнее 0,3 В—вследствие растворения ртути. Разделить исследуемый и побочный процессы электрохимическими методами представлялось весьма затруднительным. Однако, как было показано нами [1], такое разделение может быть произведено при помощи вращающегося дискового электрода в том случае, если скорость одного из процессов ограничивается диффузией и, следовательно, зависит при заданном потенциале от интенсивности перемешивания, а скорость другого процесса не зависит от размешивания. К числу электродных реакций последнего типа относятся, например, анодное растворение многих металлов и выделение водорода из кислых и кислорода из щелочных растворов при не слишком высоких плотностях тока.

Согласно развитой В. Г. Левичем теории конвективной диффузии [2], плотность тока на вращающемся дисковом электроде в случае, когда скорость процесса определяется диффузией реагирующих частиц к электроду, определяется уравнением

$$i_1 = 0,62 n F D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} (c_0 - c_s) = k \omega^{1/2}, \quad (1)$$

где n — число электронов, участвующих в процессе, F — число Фарадея, D — коэффициент диффузии реагирующих ионов или молекул, c_0 — концентрация в середине раствора, c_s — концентрация вблизи электродов, ν — кинематическая вязкость раствора, ω — угловая скорость вращения электрода. В случае обратимого процесса c_s зависит только от потенциала электрода и, следовательно, k — постоянная при заданном потенциале, откуда следует, что i_1 пропорционально $\omega^{1/2}$. Если концентрация у поверхности электрода c_s падает до нуля, то наблюдается предельный ток диффузии

$$[i_1^{\text{пр}}] = 0,62 n F D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} c_0. \quad (2)$$

Как видно из (1) и (2), скорость процесса в случае диффузионного механизма прямо пропорциональна $\omega^{1/2}$. Если же скорость второго процесса не лимитируется диффузией и не зависит от размешивания, т. е. $i_2 = \text{const}$, то суммарный ток линейно зависит от $\omega^{1/2}$:

$$i = i_1 + i_2 = k \omega^{1/2} + i_2. \quad (3)$$

При отсутствии конвекции $\omega = 0$ и $i = i_2$. Таким образом, экстраполируя i , $\omega^{1/2}$ — прямую на значение $\omega = 0$, можно выделить ту часть суммарного тока, которая не зависит от перемешивания и отвечает недиффузионному процессу (i_2). Вычитая значение i_2 из суммарного тока i (при опре-

деленном значении ω), можно получить другую составляющую i_1 общего тока при заданном режиме размешивания.

Следует подчеркнуть, что подобное разделение может быть произведено именно экстраполяцией на $\omega = 0$, но не прямым измерением i при отсутствии принудительного размешивания, так как уравнения (1) и (2) перестают быть справедливыми при малых значениях ω из-за наличия при обычных условиях опыта естественной конвекции. Последнее обстоятельство — причина того, что измеренная экспериментально скорость процесса с диффузионной кинетикой не равна нулю при $\omega = 0$.

При $c_s > 0$, т. е. при $i_1 < i_1^{\text{пр}}$ (на восходящей ветви волны), i_1 пропорциональна $\omega^{1/2}$ лишь в случае обратимых процессов. Для необратимых реакций, как показано в работе А. Н. Фрумкина и Г. А. Тедорадзе [3], эта зависимость не сохраняется; однако в этом случае путем (нелинейной) экстраполяции i , $\omega^{1/2}$ — кривой на значение $\omega = 0$ можно разделить i_1 и i_2 , хотя и с меньшей точностью.

Ниже приводятся некоторые примеры применения описанного метода. Значения потенциала указаны относительно нормального водородного электрода.

Экспериментальная часть

Ионизация кислорода на золотом электроде. Мы снимали поляризационные кривые в растворе 1 N H_2SO_4 , насыщенном кислородом при обычном парциальном давлении его в воздухе. Электродом служил золотой диск диаметром 6,65 мм, укрепленный на вертикальной оси; боковая поверхность оси и диска была закрыта кожухом из тефлона. Электрод приводился во вращение при помощи синхронного электромотора через систему шкивов, позволявшую изменять скорость вращения в широких пределах. Измерение числа оборотов электрода в минуту производилось при помощи тахометра.

Рис. 1. Катодные поляризационные кривые, снятые на вращающемся дисковом золотом электроде в растворе 1 N H_2SO_4 , насыщенном воздухом. Скорость вращения электрода 2550 об/мин. 1 — экспериментальная кривая; 2 — расчетная кривая выделения H_2 ; 3 — расчетная кривая ионизации O_2 .

Вследствие малой величины перенапряжения выделения водорода на золоте экспериментальная поляризационная кривая ионизации молекулярного кислорода искажена параллельным процессом выделения H_2 (рис. 1, кривая 1). Обе эти реакции необратимы; но так как в нашем случае $[\text{O}_2] \ll [\text{H}^+]$, скорость ионизации O_2 определяется диффузией и зависит от ω , а скорость выделения H_2 (при небольших i) не зависит от размешивания.

Зависимость силы тока i при различных потенциалах от $\omega^{1/2}$ приведена на рис. 2. Экстраполируя прямые рис. 2 на $\omega = 0$, мы выделили ту часть общего тока, которая не зависит от интенсивности размешивания; полученные значения представлены на рис. 1 (кривая 2). Расчетная кривая 2 отвечает выделению водорода. Вычитая значения плотности тока, соответствующие кривой 2, из общего тока (кривая 1), мы получили расчетную кривую 3 ионизации молекулярного кислорода.

Окисление ионов одновалентного серебра в растворе КОН на золотом электроде. Как было показано в предыдущей работе [1], одновременно с окислением ионов Ag(I) на электроде происходит выделение кислорода, и на экспериментальной

поляризационной кривой не наблюдается достаточно хорошо выраженной волны окисления ионов серебра (рис. 1 работы [1]). Описанным выше методом были получены расчетные кривые выделения кислорода (скорость которого не зависит от интенсивности перемешивания) и окисления Ag_2O . Последняя кривая имеет две хорошо выраженные волны, высота которых пропорциональна $\omega^{1/2}$ и концентрации Ag_2O (величина предельного тока). Высота первой волны равна высоте катодной волны восстановления ионов $\text{Ag}(\text{I})$ в том же растворе до металлического серебра. Следовательно, пер-

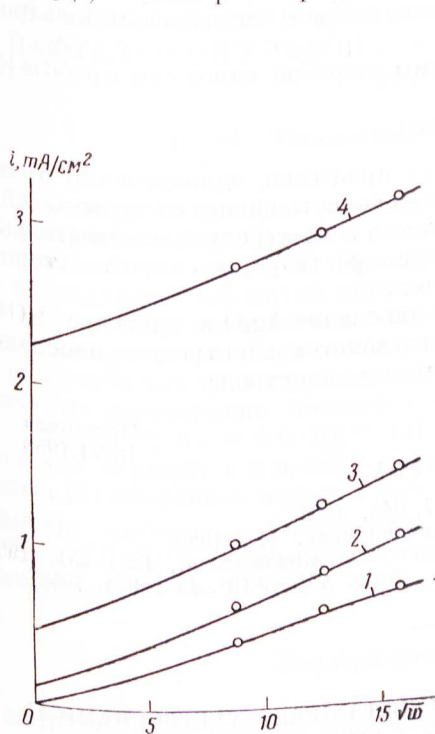


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость плотности тока (рис. 1, кривая 1) от угловой скорости вращения электрода при различных значениях потенциала: 1 — (— 0,22 В); 2 — (— 0,32 В); 3 — (— 0,42 В); 4 — (— 0,52 В).

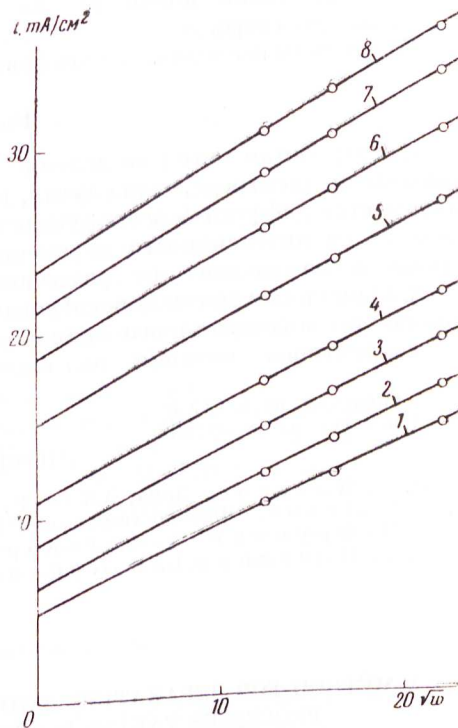


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость плотности тока окисления ионов V^{2+} на германиевом электроде от угловой скорости вращения электрода. Раствор $0,067 \text{ M } \text{VSO}_4 + 2,2 \text{ M } \text{H}_2\text{SO}_4 + 0,9 \text{ M } \text{ZnSO}_4$; 1 — 0,58 В; 2 — 0,78 В; 3 — 1,28 В; 4 — 1,78 В; 5 — 2,78 В; 6 — 3,28 В; 7 — 3,78 В; 8 — 4,28 В.

вая волна соответствует одноэлектронному процессу окисления ионов одновалентного серебра до Ag_2O_2 . Вторая волна вдвое выше первой и отвечает окислению ионов $\text{Ag}(\text{I})$ до окисла трехвалентного серебра.

Точность определения предельного тока расчетной кривой окисления Ag_2O около 5%; метод может быть применен даже в том случае, если скорость выделения O_2 превосходит скорость окисления ионов серебра в 10—15 раз.

Окисление ионов V^{2+} на германиевом электроде. Раствор V^{2+} был получен восстановлением V_2O_5 в растворе H_2SO_4 при помощи амальгамированного цинка. Вследствие легкой окисляемости V^{2+} измерения проводились в атмосфере азота, очищенного от следов кислорода.

Германиевый дисковый электрод диаметром 6,5 мм был изготовлен аналогично описанному выше золотому электроду из монокристаллического германия n -типа (удельное сопротивление $1,8 \text{ ом} \cdot \text{см}$, диффузионная длина дырок 0,3 мм).

деленном значении ω), можно получить другую составляющую i_1 общего тока при заданном режиме размешивания.

Следует подчеркнуть, что подобное разделение может быть произведено именно экстраполяцией на $\omega = 0$, но не прямым измерением i при отсутствии принудительного размешивания, так как уравнения (1) и (2) перестают быть справедливыми при малых значениях ω из-за наличия при обычных условиях опыта естественной конвекции. Последнее обстоятельство — причина того, что измеренная экспериментально скорость процесса с диффузионной кинетикой не равна нулю при $\omega = 0$.

При $c_s > 0$, т. е. при $i_1 < i_{1\text{пр}}$ (на восходящей ветви волны), i_1 пропорциональна $\omega^{1/2}$ лишь в случае обратимых процессов. Для необратимых реакций, как показано в работе А. Н. Фрумкина и Г. А. Тедорадзе [3], эта зависимость не сохраняется; однако и в этом случае путем (нелинейной) экстраполяции i , $\omega^{1/2}$ — кривой на значение $\omega = 0$ можно разделить i_1 и i_2 , хотя и с меньшей точностью.

Ниже приводятся некоторые примеры применения описанного метода. Значения потенциала указаны относительно нормального водородного электрода.

Экспериментальная часть

Ионизация кислорода на золотом электроде. Мы снимали поляризационные кривые в растворе 1 N H_2SO_4 , насыщенном кислородом при обычном парциальном давлении его в воздухе. Электродом служил золотой диск диаметром 6,65 мм, укрепленный на вертикальной оси; боковая поверхность оси и диска была закрыта кожухом из тefлона. Электрод приводился во вращение при помощи синхронного электромотора через систему шкивов, позволявшую изменять скорость вращения в широких пределах. Измерение числа оборотов электрода в минуту производилось при помощи тахометра.

Рис. 1. Катодные поляризационные кривые, снятые на вращающемся дисковом золотом электроде в растворе 1 N H_2SO_4 , насыщенном воздухом. Скорость вращения электрода 2550 об/мин. 1 — экспериментальная кривая; 2 — расчетная кривая выделения H_2 ; 3 — расчетная кривая ионизации O_2 .

Вследствие малой величины перенапряжения выделения водорода на золоте экспериментальная поляризационная кривая ионизации молекулярного кислорода искажена параллельным процессом выделения H_2 (рис. 1, кривая 1). Обе эти реакции необратимы; но так как в нашем случае $[\text{O}_2] \ll [\text{H}^+]$, скорость ионизации O_2 определяется диффузией и зависит от ω , а скорость выделения H_2 (при небольших i) не зависит от размешивания.

Зависимость силы тока i при различных потенциалах от $\omega^{1/2}$ приведена на рис. 2. Экстраполируя прямые рис. 2 на $\omega = 0$, мы выделили ту часть общего тока, которая не зависит от интенсивности размешивания; полученные значения представлены на рис. 1 (кривая 2). Расчетная кривая 3 отвечает выделению водорода. Вычитая значения плотности тока, соответствующие кривой 2, из общего тока (кривая 1), мы получили расчетную кривую 3 ионизации молекулярного кислорода.

Окисление ионов одновалентного серебра в растворе КОН на золотом электроде. Как было показано в предыдущей работе [1], одновременно с окислением ионов Ag(I) на электроде происходит выделение кислорода, и на экспериментальной

поляризационной кривой не наблюдается достаточно хорошо выраженной волны окисления ионов серебра (рис. 1 работы [1]). Описанным выше методом были получены расчетные кривые выделения кислорода (скорость которого не зависит от интенсивности перемешивания) и окисления Ag_2O . Последняя кривая имеет две хорошо выраженные волны, высота которых (величина предельного тока) пропорциональна $\omega^{1/2}$ и концентрации Ag_2O . Высота первой волны равна высоте катодной волны восстановления ионов $\text{Ag}(\text{I})$ в том же растворе до металлического серебра. Следовательно, пер-

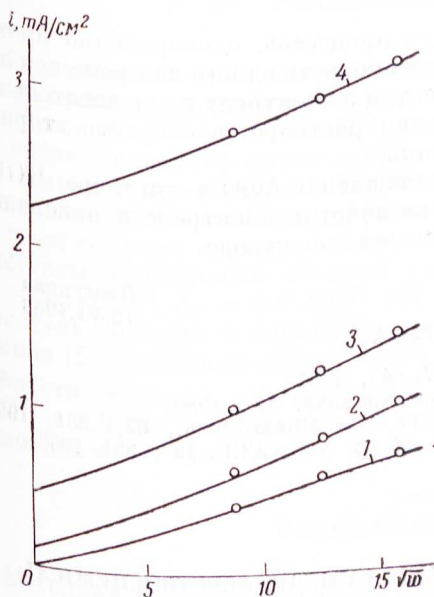


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость плотности тока (рис. 1, кривая 1) от угловой скорости вращения электрода при различных значениях потенциала: 1 — ($-0,22 \text{ V}$); 2 — ($-0,32 \text{ V}$); 3 — ($-0,42 \text{ V}$); 4 — ($-0,52 \text{ V}$)

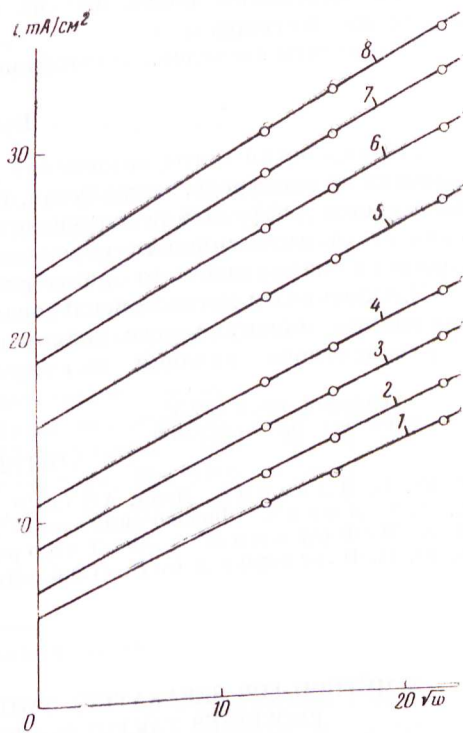


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость плотности тока окисления ионов V^{2+} на германиевом электроде от угловой скорости вращения электрода. Раствор $0,067 \text{ M VSO}_4 + 2,2 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,9 \text{ M ZnSO}_4$; 1 — $0,58 \text{ V}$; 2 — $0,78 \text{ V}$; 3 — $1,28 \text{ V}$; 4 — $1,78 \text{ V}$; 5 — $2,78 \text{ V}$; 6 — $3,28 \text{ V}$; 7 — $3,78 \text{ V}$; 8 — $4,28 \text{ V}$

вая волна соответствует одноэлектронному процессу окисления ионов одновалентного серебра до Ag_2O_2 . Вторая волна вдвое выше первой и отвечает окислению ионов $\text{Ag}(\text{I})$ до окисла трехвалентного серебра.

Точность определения предельного тока расчетной кривой окисления Ag_2O около 5%; метод может быть применен даже в том случае, если скорость выделения O_2 превосходит скорость окисления ионов серебра в 10—15 раз.

Окисление ионов V^{2+} на германиевом электроде. Раствор V^{2+} был получен восстановлением V_2O_5 в растворе H_2SO_4 при помощи амальгамированного цинка. Вследствие легкой окисляемости V^{2+} измерения проводились в атмосфере азота, очищенного от следов кислорода.

Германиевый дисковый электрод диаметром 6,5 мм был изготовлен аналогично описанному выше золотому электроду из монокристаллического германия n -типа (удельное сопротивление $1,8 \text{ ом}\cdot\text{см}$, диффузионная длина дырок 0,3 мм).

Одновременно с окислением ионов V^{2+} на германиевом аноде происходит растворение германия. Величина суммарного тока линейно зависит от $\omega^{1/2}$ (рис. 3). Применение описанного метода позволило выделить поляризационную кривую растворения Ge, скорость которого не зависит от перемешивания раствора, и кривую окисления ионов V^{2+} , скорость которого лимитируется диффузией ионов к электроду и пропорциональна $\omega^{1/2}$. Плотность предельного тока расчетной кривой окисления V^{2+} равна плотности предельного тока экспериментальной кривой окисления ионов V^{2+} на вращающемся платиновом электроде в том же растворе.

Результаты исследования этой системы подробно изложены в работе [4].

Выводы

1. Разработан метод разделения двух процессов, одновременно протекающих на электроде, для случая, когда скорость одного из процессов лимитируется диффузией реагирующих частиц к электроду и, следовательно, зависит от интенсивности перемешивания раствора, а скорость второго процесса не зависит от размешивания.

2. Описанным методом исследовано окисление Ag_2O в растворе KOH, ионизация молекулярного кислорода на золотом электроде и окисление двухвалентного ванадия на германиевом электроде.

Академия наук СССР
Институт электрохимии

Поступила
18.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. В. Плесков, Докл. АН СССР, **117**, 645, 1957.
2. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика. М., 1959.
3. А. Н. Фрумкин, Г. А. Тедорадзе, Z. Elektrochem., **62**, 251, 1958.
4. Ю. В. Плесков и Б. Н. Кабанов. Докл. АН СССР, **123**, 884, 1958.

A METHOD FOR SEPARATING TWO SIMULTANEOUS ELECTROCHEMICAL PROCESSES TAKING PLACE ON A SINGLE ELECTRODE.

Yu. V. Pleskov (Moscow)

Summary

A new method is described that can be applied in separating two processes taking place simultaneously on a rotating disc electrode, providing the kinetics of the first process are determined by diffusion and that of the second by the electrochemical reactions proper. In that case the rate i_1 of the first reaction is proportional to the square root of the angular speed of the electrode rotation ω , whereas the rate i_2 of the second reaction is independent of ω . Extrapolation to $\omega = 0$ of the dependence between the total current density $i = i_1 + i_2$ and $\sqrt{\omega}$ gives i_2 , allowing the reactions to be separated.

With the aid of this method a study has been made of the oxidation of Ag_2O in KOH solutions and the ionization of O_2 on an Au-electrode and the oxidation of the V^{2+} ion on a Ge-anode.