

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТНОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОБРАТИМЫЕ АНОДНЫЕ ПИКИ

В. Е. ГОРДОВЫХ, Т. В. ГОМЗА

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Влияние поверхностноактивных веществ (п. а. в.) на кинетику электродных процессов связано с их адсорбцией на границе раздела электрод — электролит.

В литературе имеется много работ, посвященных изучению влияния п. а. в. различных классов на электрохимические реакции. Большое значение для развития наших представлений в этой области имеют работы Фрумкина [1—3], Стромберга [4—7], Лошкарева [8—10], других исследователей [11—12]. Следует, однако, отметить, что в большинстве случаев механизм влияния п. а. в. на кинетику электродных процессов остается невыясненным.

Согласно А. Г. Стромбергу, п. а. в. могут влиять как на стадию доставки вещества к электроду, так и на реакцию перехода.

Рассмотрим влияние п. а. в. на обратимые процессы в методе АПН. Иными словами, допустим, что адсорбция органических п. а. в. приводит только к изменению скорости доставки ионов металла к поверхности стационарного ртутного капельного электрода (р. к. э.) во время стадии накопления или скорости отвода ионов от поверхности электрода на стадии окисления и не оказывает влияния на скорость реакции перехода.

Теория полярографических анодно-катодных волн, развитая Стромбергом [4—7], приводит к следующим соотношениям для предельного кинетического тока:

$$I_{\text{кин}} = \frac{K_{\text{кин}}}{K_{\text{кин}} + K_{\text{дифф.}}} I_{\text{дифф.}}, \quad (1)$$

где $I_{\text{кин}}$ и $K_{\text{кин}}$ — предельный кинетический ток и константа кинетического тока,

$I_{\text{дифф.}}$ и $K_{\text{дифф.}}$ — диффузионный ток и константа диффузионного тока.

Если в результате адсорбции п. а. в. возникают дополнительные кинетические затруднения, то при $K_{\text{кин}} \ll K_{\text{дифф.}}$

$$I_{\text{кин}} \cong K_{\text{кин}} \cdot C_0, \quad (2)$$

где C_0 — концентрация ионов металла в растворе.

Константа кинетического тока может быть представлена следующим образом:

$$K_{\text{кин}} = B_{\text{кин}} \exp \left[- \frac{W_{\text{кин}}}{RT} \right], \quad (3)$$

где $B_{\text{кин}}$ — множитель, величина которого зависит от степени заполнения поверхности электрода п. а. в. (θ).

$W_{кин}$ — энергия активации процесса доставки реагирующей частицы к поверхности электрода.

Величины $B_{кин}$ и $W_{кин}$, очевидно, зависят от степени заполнения. В настоящее время физические причины изменения $B_{кин}$ и $W_{кин}$ с ростом степени заполнения в значительной степени остаются невыясненными. Это связано с тем, что неизвестна природа и последовательность процессов, происходящих с реагирующей частицей в д. э. с. и характер ее взаимодействия с молекулами адсорбата.

В первом приближении причиной снижения константы кинетического тока в присутствии п. а. в. можно считать затрудненную диффузию при прохождении ионами слоя адсорбированных органических молекул, что эквивалентно увеличению «вязкости» среды. Эта формальная модель ничего еще не говорит о действительном механизме процесса, однако

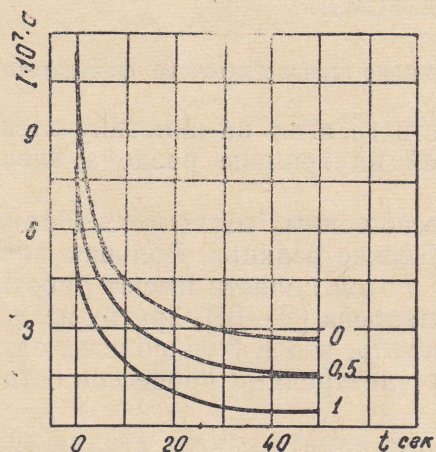


Рис. 1. Зависимость тока электролиза от времени в чистом растворе и в присутствии β -нафтола (концентрация β -нафтола указана на рисунке в долях от насыщения).

Условия съемки: $r_э = 0,03$ см, $\varphi_{Zn} = -1,6$ в,

$$C_{Zn} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

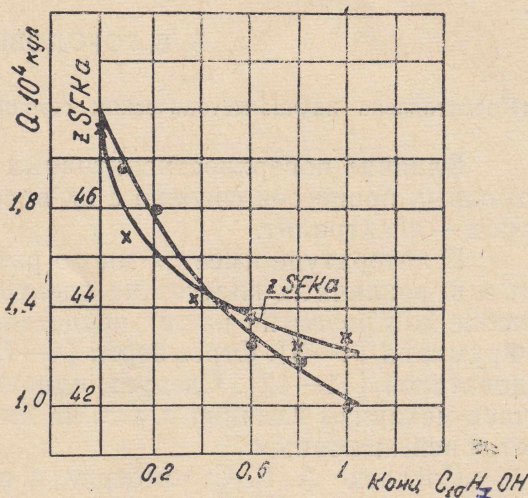


Рис. 2. Зависимость площади под пиком $Q_{кул.}$ и константы анодного пика от концентрации β -нафтола в растворе (в долях от насыщения).

Условия съемки: $r_э = 0,03$ см, $t_э = 1,5$ мин,

$$\varphi_{Cd} = -1,2 \text{ в}, C_{Cd} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

она может служить исходным пунктом для решения ряда вопросов диффузионной кинетики.

Процесс затрудненной диффузии в приэлектродном слое можно характеризовать «эффективным» коэффициентом диффузии $D_{эфф}$, который должен быть меньше коэффициента диффузии в водном растворе.

Рассмотрим с этой точки зрения влияние добавки п. а. в. на глубину обратимых анодных пиков. Снижение скорости прохождения ионов через пленку п. а. в. должно привести к уменьшению константы электролиза $K_э$ и тока накопления $i_э$, так как

$$i_э = K_э(\theta) SC_0. \quad (4)$$

Отсюда следует, что в присутствии п. а. в. за время электролиза в стационарном р.к.э. перейдет меньшее количество металла, чем без п. а. в.

$$m = \frac{1}{zF} \int_0^{t_э} i_э d\tau, \quad (5)$$

где m — количество металла в электроде.

Уменьшение тока электролиза при введении в раствор β -нафтола экспериментально наблюдалось нами на примере восстановления цинка на фоне 0,1 н. H_2SO_4 (рис. 1).

Из (5) следует, что в присутствии п. а. в. концентрация металла в амальгаме, равная m/v (v — объем р. к. э.), должна снизиться, а это, в свою очередь, приведет к уменьшению глубины пика, пропорциональной концентрации амальгамы, и площади под пиком, пропорциональной количеству металла в электроде. Этот вывод подтверждается данными по зависимости площади под пиком от концентрации β -нафтола, приведенными на рис. 2.

Адсорбированная пленка п. а. в. может создавать затруднения также и на стадии отвода ионов металла от поверхности электрода во время электрорастворения амальгамы, особенно при образовании полимолекулярных слоев или мицеллярных пленок. Уменьшение эффективного коэффициента диффузии в этом случае должно привести к изменению коэффициента анодного пика и крутизны нисходящей ветви пика.

Из вышеизложенного ясно, что экспериментально наблюдаемое снижение глубины обратимого пика может быть обусловлено двумя причинами: уменьшением константы электролиза и изменением коэффициента анодного пика. Это позволяет предложить экспериментальный критерий, позволяющий установить, на какой стадии происходит торможение электрохимического процесса. Уменьшение константы электролиза и площади под пиком соответствует торможению на стадии подвода. Изменение коэффициента анодного пика и крутизны нисходящей ветви пика указывает на торможение стадии отвода (если только под влиянием п. а. в. не произошло уменьшение тока обмена).

Экспериментальная проверка вышеизложенных теоретических соображений проведена нами на примере обратимых пиков кадмия и цинка на фоне 0,1 н. H_2SO_4 с различными добавками β -нафтола. Методика снятия анодных пиков была обычной. Условия проведения опытов указаны в подписях под рисунками. Как видно из этих рисунков, при увеличении концентрации β -нафтола в растворе, а значит и степени заполнения, происходит значительное уменьшение глубины анодных пиков, тока накопления и площади под пиком. Это указывает на появление значительного торможения на стадии подвода. Снижение константы анодного пика (рис. 2) позволяет сделать заключение о наличии торможения также и на стадии отвода ионов металла от поверхности электрода.

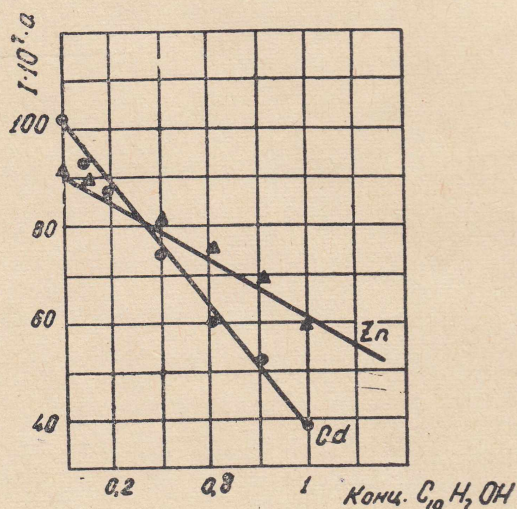


Рис. 3 Зависимость глубины пика цинка и кадмия от концентрации β -нафтола в растворе (в долях от насыщения).

Условия съемки: $r_э = 0,03$ см, $t_э = 1,5$ мин,
 $\varphi_{Zn} = 1,6$ в, $\varphi_{Cd} = -1,2$ в, $C_{Zn} = 7 \cdot 10^{-3}$ М,
 $C_{Cd} = 1 \cdot 10^{-3}$ М

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин. ДАН СССР, 85, 377, 1952.
2. А. Н. Фрумкин. В сб.: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, vol. 1, 94, Interscience, W. Y., 1961.

3. А. Н. Фрумкин. В сб.: Основные вопросы современной теоретической электрохимии. М., «Мир», стр. 302, 1965.
 4. А. Г. Стромберг. Журн. физ. химии, 27, 1287, 1953.
 5. А. Г. Стромберг. Журн. физ. химии, 29, 409, 1955.
 6. А. Г. Стромберг. Журн. физ. химии, 29, 2152, 1955.
 7. А. Г. Стромберг, Л. С. Загайнова. Журн. физ. химии, 31, 1042, 1957.
 8. М. А. Лошкарев, А. А. Крюкова. ДАН СССР, 72, 919, 1950.
 9. М. А. Лошкарев, А. А. Крюкова. Журн. физ. химии, 23, 209, 221, 1949.
 10. М. А. Лошкарев, А. А. Крюкова, Ю. М. Лошкарев, Т. Ф. Дьяченко. В сб.: Основные вопросы современной теоретической электрохимии. М., «Мир», стр. 380, 1965.
 11. Я. Гейровский, Я. Кута. Основы полярографии. М., «Мир», 1965.
 12. П. Делаксей. Двойной слой и кинетика электродных процессов. М., «Мир», 1967.
-