

ВЛИЯНИЕ β -НАФТОЛА НА ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА КАДМИЕВОМ АМАЛЬГАМНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Т. В. ГОМЗА, В. Е. ГОРДОВЫХ

(Представлена научно-методическим семинаром
кафедры физической химии)

Теоретическое рассмотрение влияния адсорбции органических ПАВ на кинетику электродных процессов проведено на основании следующей модели механизма электродной реакции.

Полагается, что поверхность электрода покрыта адсорбированными органическими молекулами, размеры которых значительно (например, в 5—10 раз) превышают размеры иона-деполяризатора. Для того чтобы принять электрон, реагирующий ион должен приблизиться к поверхности электрода на расстояние, примерно равное величине ионного радиуса. Таким образом, собственно электрохимической реакции предшествует прохождение иона-деполяризатора к поверхности электрода между адсорбированными органическими молекулами. При адсорбции ПАВ ион-деполяризатор, находящийся в промежуточном состоянии реакции, может располагаться на другом расстоянии от поверхности электрода, чем в отсутствие ПАВ, изменяется и его взаимодействие с окружающими молекулами, что вызовет изменение энергии активации собственно электрохимической стадии реакции и коэффициента переноса электрона. Кроме того, присутствие органических молекул в двойном электрическом слое вызывает изменение Ψ' -потенциала [1—3].

Для такого механизма влияния ПАВ на основании закономерностей формальной кинетики нами получено уравнение для предельного кинетического тока.

В общем случае

$$I_{\text{кин}} = K_{\text{кин}} \cdot C_0 \quad (1)$$

$$K_{\text{кин}} = B_{\text{кин}} l \frac{W_{\text{кин}}}{RT} \quad (2)$$

где C_0 — концентрация ионов в растворе;

$B_{\text{кин}}$ — предэкспоненциальный множитель, зависящий от числа столкновений ионов со свободной поверхностью электрода, т. е. от блокировки поверхности адсорбированными органическими молекулами;

$W_{\text{кин}}$ — энергия активации процесса доставки реагирующего иона к поверхности электрода (в нашем случае — энергия активации процесса затрудненного проникновения реагирующих ионов сквозь слой адсорбированных органических молекул).

Для предельного кинетического тока в присутствии ПАВ запишем следующее выражение:

$$I_{кин} = K(1-\Theta)e^{-\frac{W_{кин}}{RT}} C_0 \quad (3)$$

где Θ — степень заполнения поверхности электрода молекулами ПАВ.

Если адсорбция ПАВ вызывает только появление кинетической стадии замедленного проникновения реагирующего иона к поверхности электрода или эффекта блокировки, то с ростом концентрации ПАВ в соответствии с уравнением (3) высоты волн внутри интервала потенциалов адсорбции должны уменьшаться, а потенциалы полуволн обеих волн остаются постоянными.

Вид зависимости относительного понижения предельного тока от степени заполнения поверхности электрода ПАВ ($\Delta I/I - \Theta$) может служить экспериментальным критерием механизма понижения предельного тока. Если эта зависимость линейная, то вероятная причина понижения $I_{кин}$ состоит в блокировке поверхности органическими молекулами [4—5]. Появление затруднений в прохождении ионов между молекулами ПАВ вызовет отклонение указанной зависимости от линейности.

Рассматривая собственно электрохимическую стадию процесса в рамках нашей модели механизма электродной реакции в присутствии ПАВ для тока обмена, можно записать следующее выражение:

$$i_0\Theta = zFC_0 \exp \left\{ \frac{1}{RT} [W_0 + \Delta W_0 + \alpha_{\Theta} zF(\varphi_p - \psi'_{p1\Theta}) + zF\psi'_{p1\Theta}] \right\}, \quad (4)$$

где ΔW_0 — изменение энергии активации процесса разряда;

φ_p и ψ'_{p1} — равновесный потенциал и соответствующее ему значение ψ' -потенциала;

индексом Θ отмечены величины, измеренные в присутствии ПАВ.

Поскольку изменение тока обмена может быть результатом как изменения энергии активации реакции перехода, так и ψ' -эффекта, нами предложен экспериментальный критерий, позволяющий установить роль ψ' -эффекта.

Теоретическим обоснованием критерия служат вытекающие из теории анодно-катодных полярографических волн Стромберга соотношения [6, 7]:

$$\varphi_{\frac{1}{2}}, \kappa = \varphi_p = \frac{RT}{\alpha zF} \ln \frac{I\kappa}{i_0^*} + \frac{1-\alpha}{\alpha} \psi'_{\frac{1}{2}}, \kappa, \quad (5)$$

$$\varphi_{\frac{1}{2}}, \alpha - \varphi_p = \frac{RT}{\beta zF} \ln \frac{I\alpha}{i_0^*} + \psi'_{\frac{1}{2}}, \alpha, \quad (6)$$

где i_0^* — ток обмена при $\psi' = 0$.

Если адсорбция ПАВ вызывает только появление ψ' -эффекта, то в координатах $(\varphi_{\frac{1}{2}} - \varphi_p) - \psi'_{\frac{1}{2}}$ должны получиться прямые линии с угловыми коэффициентами $1 - \alpha/\alpha$ и 1 соответственно. Влияние других факторов на реакцию перехода вызовет отклонение этих зависимостей от линейности.

Уменьшение тока обмена вызывает изменение потенциалов полуволн анодной и катодной волны, высота волн при этом остается постоянной. Таким образом, изменение формы полярографических волн позволяет установить, на какую из стадий электродного процесса оказывает влияние адсорбция ПАВ.

Экспериментальная проверка изложенных выше соображений проводилась нами на примере влияния β -нафтола на разряд-ионизацию кадмия на амальгамном капаящем электроде. Методика проведения эксперимента подобна описанной в [8]. Амальгама готовилась электро-

лизом в верхней части установки и прокапывала через капилляр в нижний электролизер, в котором проводились поляризационные измерения. Нижняя часть установки представляла собой полярографическую ячейку со сменными стаканчиками. Поляризационные кривые регистрировались с помощью полярографа ОН-101. Адсорбция β -нафтола на ртути изучалась нами ранее [9]. При этом было установлено, что в зависимости от концентрации β -нафтола в растворе и потенциала электрода ориентация молекул β -нафтола относительно поверхности электрода изменяется.

Влияние адсорбции β -нафтола на анодно-катодные волны кадмия проявилось в сдвиге потенциалов полувольт как катодной, так и анодной волны и в понижении катодного предельного тока (рис. 1). Зависимость

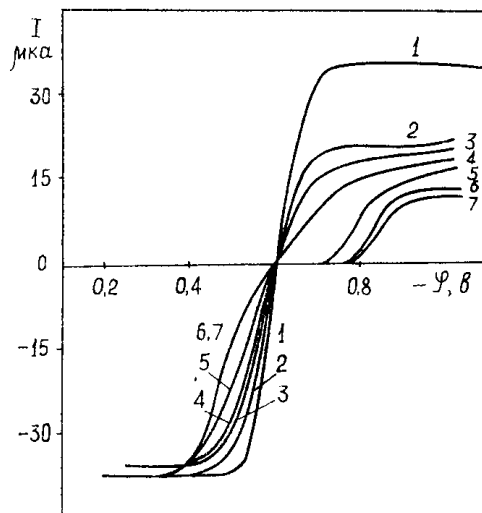


Рис. 1. Анодно-катодные волны кадмия, снятые на фоне 0,1 N серной кислоты (1) и с добавками β -нафтола, равными 2 — $2,44 \cdot 10^{-4}$ M; 3 — $3,66 \cdot 10^{-4}$ M; 4 — $4,88 \cdot 10^{-4}$ M; 5 — $7,32 \cdot 10^{-4}$ M; 6 — $9,76 \cdot 10^{-4}$ M; 7 — $1,22 \cdot 10^{-3}$ M.

относительного понижения катодного предельного тока от степени заполнения поверхности электрода молекулами β -нафтола ($\Delta i/i - \theta$) имеет нелинейный характер (рис. 2), что соответствует наличию за-

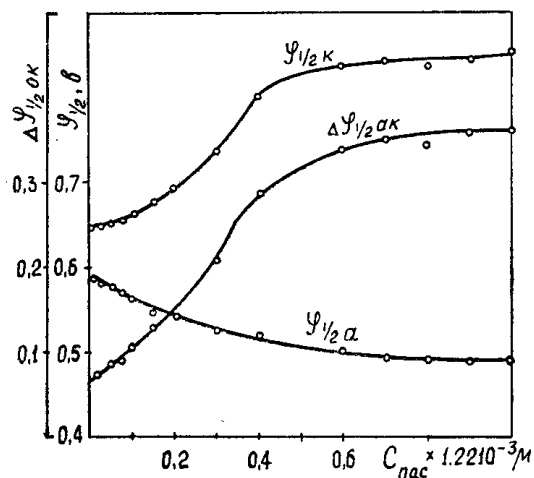


Рис. 2. Зависимость потенциалов анодной $\phi_{1/2 a}$ и катодной $\phi_{1/2 k}$ полувольт и суммарного раздвижения полувольт $\Delta\phi_{1/2 ak}$ от концентрации β -нафтола в растворе.

трудненного проникновения иона кадмия к поверхности электрода между адсорбированными органическими молекулами. В области концентраций β -нафтола, при которых начинается переориентация адсорбированных молекул к вертикальному положению [9] на $\frac{\psi_1}{I}$, Θ — кривой наблюдается перегиб, и рост $\Delta i/i$ ускоряется. По-видимому, при наклонной ориентации молекул β -нафтола затруднения проникновения иона кадмия к поверхности электрода увеличиваются.

Изменение потенциалов полуволн анодной и катодной волн происходит по-разному. Применение в качестве экспериментального

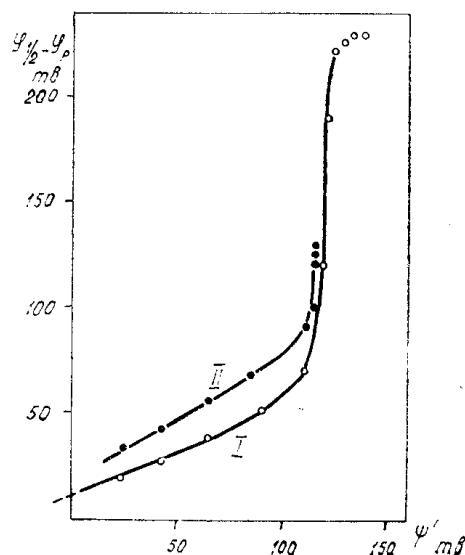


Рис. 3. Зависимость $\psi_{1/2} - \varphi_P$ — от $\psi^1 =$ потенциала для катодного (1) и анодного (2) процессов.

критерия уравнений (5, 6), указывает на изменение энергии активации реакции перехода: в координатах $(\varphi_{1/2} - \varphi_P) - \varphi'_{1/2}$ получились кривые сложной формы (рис. 3).

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов. Кинетика электродных процессов. М., Изд-во МГУ, 1952.
2. А. Г. Стромберг, Л. С. Загайнова. ДАН СССР, 97, 107 1954.
3. А. Н. Фрумкин. ДАН СССР, 85, 302, 1952.
4. W. Müller, W. Lorenz. Z. phys. Chem., N. F. 27, 23, 1961.
5. В. К. Венкатесан, Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович. ЖФХ, 39, 129, 1965.
6. А. Г. Стромберг. ЖФХ, 29, 214, 409, 1955.
7. А. Г. Стромберг, Л. С. Загайнова. ЖФХ, 31, 1042, 1957.
8. А. Г. Стромберг, ЖФХ, 31, 1704, 1957.
9. Ю. Н. Обливанцев, Т. В. Гомза, В. Е. Городовых. Изучение адсорбции β -нафтола на ртути. Настоящий сборник.