

ВЛИЯНИЕ ψ' -ПОТЕНЦИАЛА НА ПОТЕНЦИАЛ АНОДНОГО ПИКА

А. Г. СТРОМБЕРГ, В. Е. ГОРДОВЫХ, Т. В. ГОМЗА

На скорость необратимых электрохимических реакций большое влияние оказывает изменение приэлектродной концентрации электроактивных частиц. Чем выше скачок потенциала в диффузной части двойного слоя ψ' , тем более различаются объемная и поверхностная концентрации ионов. Кроме того, изменение ψ' -потенциала вызывает изменение эффективного скачка потенциала между поверхностью электрода и разряжающейся частицей [1].

Изменение ψ' -потенциала может быть результатом изменения концентрации и состава фонового раствора. При введении в раствор поверхностно-активных органических веществ изменение ψ' -потенциала может быть настолько большим, что оказывает решающее влияние на протекание электродного процесса в целом. Весьма наглядным в этом смысле является пример влияния камфоры на амальгамно-полярографическое поведение кадмия, описанный Стромбергом и Загайновой [2].

В практике амальгамной полярографии с накоплением обычно используются достаточно концентрированные растворы фона, что позволяет не учитывать влияние ψ' -потенциала. В теоретическом плане влияние ψ' -потенциала на необратимые анодные пики также не рассматривалось.

Воспользуемся уравнением необратимого анодного пика [3]:

$$I_{\pi} = \frac{z^2 F^2 C_R v \beta \omega}{RT} \cdot e^{\frac{z^2 F^2 C_R v \beta \omega}{RT i_0}} - 1, \quad (1)$$

где C_R — концентрация металла в амальгаме, v — объем электрода, ω — скорость изменения потенциала, β — коэффициент переноса, i_0 — ток обмена.

При выводе уравнения полагалось, что потенциал электрода линейно изменяется со временем в анодную сторону, начиная с равновесного потенциала:

$$\varphi = \varphi_p + \omega t. \quad (2)$$

Будем считать, что при данной концентрации ПАВ в растворе равновесному потенциалу соответствует ψ'_p .

Изменение потенциала от равновесного значения сопровождается изменением ψ' -потенциала:

$$\psi'_\varphi = \psi'_p + \Delta \psi', \quad (3)$$

где ψ'_φ соответствует потенциалу электрода ψ .

Уравнение (2) примет следующий вид:

$$\omega t = \varphi - \varphi_p - \psi'_\varphi + \psi'_p. \quad (4)$$

Подставим выражение для времени достижения пика [3]

$$t_p = \frac{RT}{zF\beta\omega} \ln \frac{z^2 F^2 C_R \beta\omega}{i_0 RT} \quad (5)$$

в уравнение (4)

$$\varphi_p - \psi'_p = \varphi_p - \psi'_p + \frac{RT}{zF\beta} \ln \frac{z^2 F^2 C_R \beta\omega}{i_0 RT}. \quad (6)$$

Подставляя вместо кажущегося значения тока обмена ток обмена при $\psi' = 0$ i_0^* , получим

$$\varphi_p - \varphi_p = \psi'_p + \frac{RT}{zF\beta} \ln \frac{z^2 F^2 C_R \beta\omega}{i_0^* RT}. \quad (7)$$

Зависимость, описываемая уравнением (7), может служить экспериментальным критерием, позволяющим в случае адсорбции органических поверхностно-активных веществ установить, является ли изменение скорости анодного процесса только результатом изменения ψ' -потенциала или уменьшение тока обмена вызвано еще и изменением энергии активации процесса [4]. В первом случае в координатах $(\varphi_p - \varphi_p) - \psi'_p$ должна получаться прямая линия с угловым коэффициентом, равным единице, отсекающая на оси ординат отрезок, по величине которого можно рассчитать ток обмена (при известном β). Изменение энергии активации реакции перехода вызовет отклонение указанной зависимости от линейной.

Ранее нами изучалось влияние адсорбции β -нафтола на электрохимические процессы с участием кадмия в условиях анодно-катодной полярографии. При этом было установлено, что в процессе ионизации кадмия адсорбция на электроде β -нафтола вызывает, наряду с изменением ψ' -потенциала, увеличение энергии активации реакции перехода электрона. Экспериментальный критерий, вытекающий из уравнения (7), позволяет проверить эти выводы в условиях амальгамной полярографии с накоплением.

Анодные пики кадмия получались с использованием ртутного пленочного электрода с подложкой из посеребренной платины [5a]. Фоном служила 0,1 н серная кислота. Вводимый в раствор β -нафтол предварительно подвергался очистке путем трехкратной перегонки с водяным паром. Регистрация поляризационных кривых проводилась с помощью полярографа ОН-101, снабженного устройством для автоматической регистрации анодного пика [6a]. Измерения потенциала выполнены относительно насыщенного каломельного электрода.

Исследование адсорбции β -нафтола на ртути [7a] и расчет ψ' -потенциала при различных потенциалах электрода и концентрациях β -нафтола проводились нами ранее.

Во избежание влияния адсорбции β -нафтола на процесс накопления кадмия, т. е. для поддержания постоянной начальной концентрации металла в амальгаме, потенциал электролиза был выбран за пределами адсорбции β -нафтола [7a] и равнялся — 1,4 в.

Высота анодных пиков кадмия, полученных в присутствии различных количеств β -нафтола, в растворе остается постоянной с точностью 15%. Потенциал пика изменяется, как это показано на рис. 1. Зависимость $(\varphi_p - \varphi_p) - \psi'_p$ (рис. 2) имеет нелинейный характер, что указывает

на изменение энергии активации реакции перехода электрона наряду с ψ' -эффектом. Таким образом, выводы о влиянии адсорбции β -нафтола на процессы с участием кадмия, полученные с использованием анодно-катодной полярографии, подтверждаются.

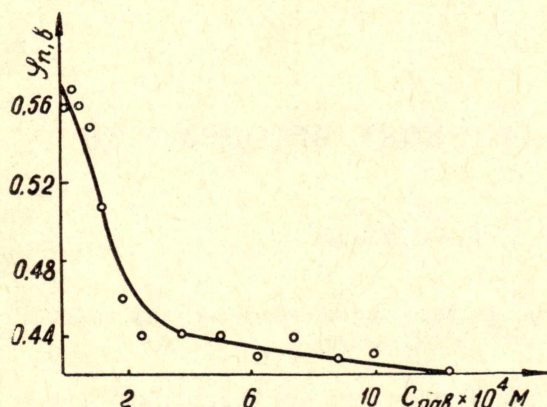


Рис. 1. Изменение потенциала анодного пика кадмия с ростом концентрации β -нафтола в растворе

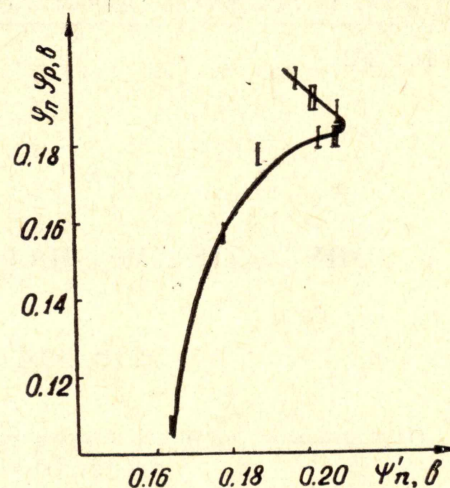


Рис. 2. Изменение сдвига потенциала анодного пика кадмия от равновесного потенциала в зависимости от значения, соответствующего потенциалу пика

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иффа, Б. Н. Кабанов. Кинетика электродных процессов. М., изд-во МГУ, 1952.
2. А. Г. Стромберг, Л. С. Загайнова. Журнал физической химии, **31**, 1042, 1957.
3. В. А. Иголинский. Известия ТПИ, т. 148, Томск, изд-во Томск. гос. ун-та, 1967, с. 14.
4. А. Г. Стромберг, В. Е. Городовых, Т. В. Гомза. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы III симпозиума, Тарту, 1972, с. 235.
5. Л. В. Мищенко, В. А. Трухачева, Р. Ю. Бек. ЦНИИОлово, 1967, № 1, стр. 61.
6. В. В. Гомза, Т. В. Гомза. «Заводская лаборатория», **38**, 668, 1972.
7. Ю. Н. Обливанцев, Т. В. Гомза, В. Е. Городовых. Успехи полярографии с накоплением. Томск, изд-во Томск. гос. ун-та, 1973, стр. 101.