

УДК 541.138:541.121/123

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН УССР Ю. К. ДЕЛИМАРСКИЙ, В. И. ШАПОВАЛ,
В. Ф. ГРИЩЕНКО, Л. И. ЗАРУБИЦКАЯ

КИНЕТИЧЕСКИЕ ВОЛНЫ В ПОЛЯРОГРАФИИ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

В электрохимии расплавленных солей пока что накоплено очень мало экспериментального материала о скорости химических реакций, сопряженных с электродными, и о роли химических равновесий в кинетике электрохимических процессов. Имеются лишь некоторые данные (¹⁻⁴), полученные, главным образом, с помощью хронопотенциометрического метода, которые свидетельствуют о наличии кинетических составляющих в процессе диффузионной доставки реагирующих частиц к поверхности электрода. При использовании стационарных условий поляризации, например в полярографии, толщина установившегося диффузионного слоя будет значительно больше. В таких условиях могут быть обнаружены только очень медленные кинетические реакции. Это вытекает из уравнения Брдички — Визнера (⁵⁻⁷) для кинетического предельного тока, которое может быть записано в общем виде

$$i_n = \frac{k_\mu / \kappa}{1 + k_\mu / \kappa} i_d, \quad (1)$$

где $k_\mu = k_\mu$; $\kappa = D / \delta$, k — константа скорости предшествующей химической реакции, μ — толщина реакционного слоя, i_n и i_d — предельные значения кинетического и диффузионного токов соответственно, D — коэффициент диффузии, δ — толщина диффузионного слоя.

Для чисто кинетического процесса κ должно быть хотя бы на порядок больше $k_\mu = k_\mu$, тогда приближенно

$$i_n = \frac{k_\mu}{\kappa} i_d, \quad (2)$$

где для k_μ и κ можно записать

$$k_\mu = i_n / nFC = k_\mu, \quad (3)$$

$$\kappa = i_d / nFC = D / \delta. \quad (4)$$

Нижняя граница для значений κ в расплавленных электролитах может быть найдена из экспериментальных данных. Так, в расплавленной равномолярной смеси KCl — NaCl при $t = 700-800^\circ\text{C}$ коэффициенты диффузии различных ионов обычно имеют значения $(2-8) \cdot 10^{-5}$ см²/сек (⁸⁻¹¹). Максимальное значение толщины диффузионного слоя составляет $8 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$ см (¹²) для тех же условий у поверхности электрода с твердой поверхностью. Тогда минимальное значение κ может быть принято

$$\kappa \geq 2 \cdot 10^{-3} \text{ см/сек.}$$

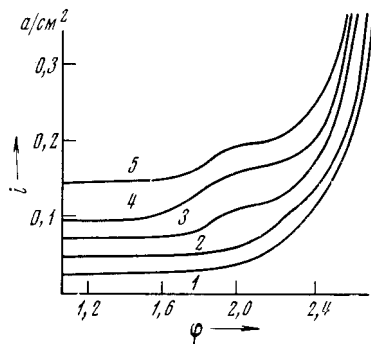


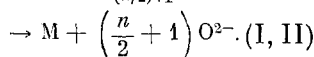
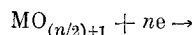
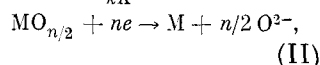
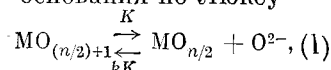
Рис. 1. Полярограммы, снятые на стационарном Pt катоде при 700°C : 1 — фон KCl — NaCl; 2 — $+1,65 \cdot 10^{-5}$ мол/см³ NaPO₃; 3 — $+7,1 \cdot 10^{-5}$ мол/см³ Na₂WO₄; 4 — $+18,9 \cdot 10^{-5}$ мол/см³ Na₂WO₄; 5 — $+25,0 \cdot 10^{-5}$ мол/см³ Na₂WO₄.

Нами были обнаружены полярографические волны вольфрамата (рис. 1), для которых значение i_d/nFC монотонно убывало по мере увеличения концентрации WO_4^{2-} и было значительно меньше величины $2 \cdot 10^{-3}$ см/сек. Особенность восстановления вольфрамата в расплаве KCl—NaCl при 700° заключалась также в том, что волны, соответствующие этому процессу в отсутствие добавок метафосфата, наблюдались только при быстрой поляризации (методы: хронопотенциометрия, осциллографическая полярография).

$[WO_4^{2-}]$, 10^{-5} мол/см ³	2,4	7,1	11,8	16,6	18,9	25,0
i_x/nFC , 10^{-4} см/сек	7,3	6,1	5,2	4,9	4,5	3,1

Здесь i_x — значение предельного тока, природа которого неизвестна, $n = 6$.

Такое поведение вольфрамата может быть объяснено, исходя из схемы, приемлемой и для других анионов, которые можно рассматривать как основания по Люксу



Стадия (I) медленная. В результате реакции значительно возрастает концентрация кислородных ионов у поверхности электрода в соответствии с соотношением для стационарного режима:

$$[O^{2-}] = \left(\frac{n}{2} + 1\right) \times i\delta / (nFD_{O^{2-}}). \quad (5)$$

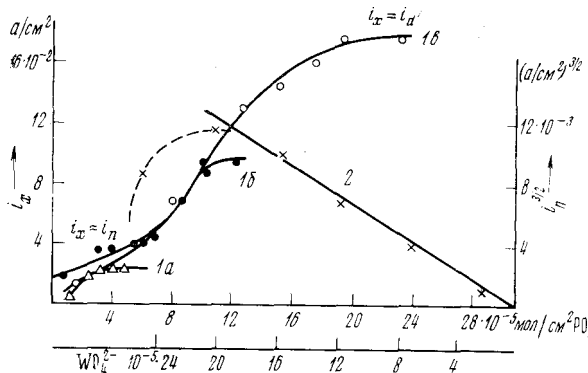


Рис. 2. Зависимость предельного тока от величины добавок Na_2WO_4 и $NaPO_3$ (мол/см³): 1 — i_x — $[PO_3^-]$: а — $2,25 \cdot 10^{-5}$ Na_2WO_4 ; б — $11,3 \cdot 10^{-5}$ Na_2WO_4 ; в — $23,9 \cdot 10^{-5}$ Na_2WO_4 . 2 — $i_n^{3/2}$ — $[WO_4^{2-}]$ при $1,65 \cdot 10^{-5}$ мол/см³ $NaPO_3$.

При $kK \gg K$, т. е. если $MO_{n/2}$ является короткоживущим, увеличение концентрации O^{2-} приводит к автоингибированию процесса (I, II). Очевидно, ниже предельных значений pO^{2-} реакция (I) практически не происходит. Эти значения pO^{2-} достигаются при поляризации в стационарных условиях. Поскольку анион PO_3^- является акцептором кислородных ионов, т. е. кислотой по Люксу ($PO_3^- + O^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-}$), его добавление уменьшает ингибирующее действие кислородных ионов.

Более детальное изучение влияния добавок PO_3^- на величину предельного тока восстановления WO_4^{2-} привело к результатам, показанным на рис. 2, 1а — 1в. Первые относительно малые добавки PO_3^- действуют на увеличение тока менее эффективно, чем последующие. При этом значения i_x/nFC составляют $\sim (1-3) \cdot 10^{-4}$ см/сек. Можно принять, что $i_x \approx i_n$. Изменяется только толщина реакционного слоя в соответствии с зависимостью (^{5-7, 13}).

$$\mu = \sqrt{D_{MO_{n/2}} \tau} = \sqrt{D_{MO_{n/2}} / (kK[O^{2-}]_0)}. \quad (6)$$

Последующее прибавление PO_3^- приводит к резкому увеличению скорости предшествующей химической реакции, характер предельного тока диффузионно-кинетический. Возможно ограничение процесса по диффузии PO_3^- . Наконец, i_x не зависит от концентрации PO_3^- . Тогда $i_x = i_d$, т. е. предельный ток определяется диффузией WO_4^{2-} и пропорционален концентрации последнего.

Таким образом, при относительно малых концентрациях PO_3^- отчетливо проявляется лимитирующая роль реакции (1) в электродном процессе, который протекает по схеме автоингибирования. Если приближенно принять, что при этом сохраняется применимость уравнения (5), то используя его, а также (3), (6), можно получить уравнение для предельного кинетического тока

$$i_n^{3/2} = (nF)^{3/2} \sqrt{\left[(kD_{\text{O}_2}) / \left(\frac{n}{2} + 1 \right) \cdot K \right]} C. \quad (7)$$

Применимость подобных зависимостей показана Майрановским⁽¹⁴⁾ в полярографии органических соединений. В нашем случае уравнение (7) удовлетворительно соответствует эксперименту (рис. 2, 2).

Институт общей и неорганической химии
Академии наук УССР
Киев

Поступило
15 XI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. O'M. Bockris, D. Inman et al., J. Electroanal. Chem., 5, 476 (1963).
- ² Ю. К. Делимарский, А. В. Городынский, В. Ф. Грищенко, ДАН, 150, 578 (1963).
- ³ Ю. К. Делимарский, В. И. Шаповал и др., ДАН, 183, 1332 (1968).
- ⁴ Ю. К. Делимарский, В. И. Шаповал, Abstracts, Conferinta Republicana de Chemic fizica generala Si aplicata Bucuresti, 1970, p. 191.
- ⁵ R. Brdicka, K. Wiesner, Naturwiss., 31, 247 (1943); Chem. Listy, 40, 66 (1946); Collection, 12, 39, 138 (1947).
- ⁶ K. Wiesner, Chem. Listy, 41, 6 (1947).
- ⁷ K. Vesely, R. Brdicka, Collection, 12, 313 (1947).
- ⁸ М. В. Смирнов, В. Е. Комаров, Н. П. Бородин, Сборн. Физхимия и электрохимия расплавленных солей и шлаков, 2, Киев, 1969, стр. 4.
- ⁹ В. П. Буторов, Е. А. Новиков и др., там же, стр. 21.
- ¹⁰ Ju. Delimarskij, A. V. Gorodyskij, V. V. Kuzmovic, Collection, 25, 3056 (1960).
- ¹¹ В. П. Юркинский, Автореф. кандидатской диссертации, 1969.
- ¹² В. А. Лебедев, С. Л. Гольдштейн и др., Сборн. Физхимия и электрохимия распл. солей и шлаков, 2, Киев, 1969, стр. 14.
- ¹³ С. Г. Майрановский, ЖФХ, 33, 691 (1959).
- ¹⁴ С. Г. Майрановский, Каталитические и кинетические волны в полярографии, «Наука», 1966.