

В. С. БАГОЦКИЙ и Д. Л. МОТОВ

ОБРАТИМЫЙ КИСЛОРОДНЫЙ ЭЛЕКТРОД НА РТУТИ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ И МЕХАНИЗМ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 20 I 1950)

Процесс катодного восстановления кислорода на ртутном электроде изучался в работе З. А. Иофа, Я. Б. Шимшелевича и Е. П. Андреевой⁽¹⁾. Из полученных в этой работе данных вытекает, что реакция восстановления кислорода в кислых и щелочных растворах подчиняется различным кинетическим закономерностям. Так например, наклон поляризационных кривых (т. е. величина коэффициента $-\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \lg i}\right)_{p_{O_2}}$) в кислых растворах равен 0,12 в, в то время как в щелочных растворах он меньше 0,06 в; такие же примерно значения в кислых и щелочных растворах принимает коэффициент $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \lg p_{O_2}}\right)_i$ (φ — потенциал электрода, i — плотность тока и p_{O_2} — парциальное давление кислорода над раствором). Различие кинетических закономерностей реакции катодного восстановления кислорода в кислых и щелочных растворах наблюдал также А. И. Красильщиков⁽²⁾ на серебряном электроде. Согласно его данным, указанные выше коэффициенты принимают в кислых растворах также значение 0,12 в, а в щелочных растворах 0,04 в.

С целью более подробного изучения кинетических особенностей этой реакции в настоящей работе снимались полярографические кривые восстановления кислорода в кислых, нейтральных и щелочных растворах.

Полярографические измерения проводились визуальным методом. Капельный электрод поляризовался относительно вспомогательного каломельного или окиснортутного (в щелочных растворах) электрода, находящегося в отдельной части ячейки. Растворы готовились из реактивов, тщательно очищенных путем многократной перегонки или кристаллизации.

Капельный электрод имел следующие характеристики: скорость вытекания ртути из капилляра 1,02 мг/сек.; период капания при потенциале $-0,2$ в (н. в. э.) $\tau = 5,6$ сек. В табл. 1 и 2 и рис. 1 потенциал капельного электрода во всех растворах приведен относительно потенциала нормального водородного электрода. Величина тока заряжения

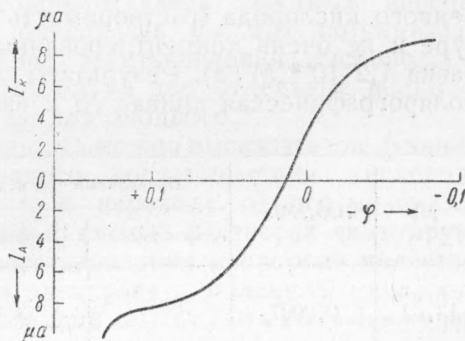


Рис. 1. Полярографическая кривая кислорода при $pH_{\text{ж}} 13,95$ в присутствии 0,002 М/л H_2O_2

не превышала 0,5% величины измеренных токов восстановления кислорода.

В табл. 1 приведены характеристики некоторых из полученных полярографических волн восстановления кислорода в фосфатных буферных растворах и в растворах КОН.

Величина коэффициента k , характеризующего наклон полярографической кривой в точке полуволены, вычислялась по формуле $k = -\frac{i_d}{4} \left(\frac{d\varphi}{di} \right)_{\varphi=\varphi_{1/2}} \cdot 2,3$; в случае мономолекулярной реакции (как, например, реакции восстановления кислорода) коэффициент k по абсолютной величине равен коэффициентам $-\left(\frac{d\varphi}{d \lg i} \right)_c$ или $\left(\frac{d\varphi}{d \lg c} \right)_i$. Из

Таблица 1

pH	Предельный ток i_d , μa	Потенциал полуволены $\varphi_{1/2}$, в	Коэффициент наклона k , в
2,5	5,7	0,171	0,13
3,2	6,4	0,154	0,09
6,4	7,7	0,151	0,09
13,62	7,7	0,022	0,04
13,95	7,4	0,011	0,04
14,50	7,3	0,007	0,03

данных табл. 1 вытекает, что в кислых и нейтральных буферных растворах потенциал полуволены восстановления кислорода почти не меняется, в то время как в щелочных растворах при увеличении pH наблюдается сдвиг потенциала в отрицательную сторону. Коэффициент наклона полярографических кривых уменьшается от 0,09—0,13 в в кислых и нейтральных растворах до

0,03—0,04 в в щелочных растворах.

Анализ полярографических кривых приводит к выводу, что в щелочных растворах процесс восстановления кислорода происходит в условиях, близких к равновесным. Для проверки этого предположения была сделана серия измерений в щелочных растворах с прибавлением перекиси водорода в концентрации, близкой к концентрации растворенного кислорода (растворимость кислорода при комнатной температуре и не очень концентрированных растворах электролита примерно равна $1,2 \cdot 10^{-3}$ М/л). Результаты двух опытов приведены в табл. 2; полярографическая кривая № 2 изображена на рис. 1.

Таблица 2

pH	H_2O_2 , М/л	Предельный ток в μa		k , в	$\varphi_{1/2}^0$, в	$\varphi_{1/2}$, в
		катодный	анодный			
13,62	0,0007	9	3,4	0,035	0,045	0,033
13,95	0,002	9,65	8,2	0,030	0,013	0,005

Как видно из рис. 1, прибавление перекиси водорода вызывает появление некоторого анодного тока, стремящегося при положительных потенциалах к предельному значению. Анодный предельный ток по порядку величин близок к катодному предельному току. Нижняя, анодная часть полярографических кривых соответствует, очевидно, протеканию процесса окисления перекиси водорода $\text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}^+ + 2e$, в то время как верхняя часть соответствует катодному процессу восстановления кислорода в перекись.

В точке пересечения полярографическими кривыми оси абсцисс сила внешнего поляризующего тока равна нулю. В этой точке токи восстановления кислорода и окисления H_2O_2 взаимно компенсируются;

это означает, что количество кислорода, подходящее к поверхности электрода и восстанавливающееся в перекись водорода, равно количеству кислорода, образующемуся из-за окисления перекиси и уходящему в глубь раствора. В этой точке, следовательно, концентрации кислорода и перекиси около электрода во времени не меняются и равны объемной концентрации этих веществ.

В табл. 2 опытные значения потенциала φ^* в точке $i = 0$ сопоставлены с равновесным потенциалом системы кислород / перекись водорода, который в щелочных растворах выражается термодинамическим уравнением (3)

$$\varphi_e = -0,076 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{O_2}}{[OH^-][HO_2]}. \quad (1)$$

Близкое совпадение этих двух величин доказывает, что на капельном ртутном электроде в условиях вышеприведенных опытов осуществляется равновесный потенциал системы кислород / перекись водорода. Такой результат является довольно неожиданным, так как до сих пор установление равновесного кислородного потенциала наблюдалось только на угольном электроде (4).

Из сделанного наблюдения вытекает, что поляризационные закономерности восстановления кислорода (или окисления перекиси) в щелочных растворах обусловлены не необратимостью самой электрохимической реакции, а только концентрационной поляризацией по кислороду и по перекиси. Если реакция восстановления кислорода в перекись водорода обратима, то коэффициент наклона k по уравнению обратимой полярографической кривой должен равняться 0,029 в. В приведенных выше кривых этот коэффициент в щелочных растворах колеблется от 0,03 до 0,035 в, что близко к значению k для обратной реакции.

Существенно заметить, что на полярограмме ветви кривой, соответствующие восстановлению кислорода и окислению H_2O_2 , составляют одну непрерывную кривую. Если бы в этих условиях электродные процессы были необратимыми и сопровождался заметным перенапряжением, то перекись водорода окислялась бы при потенциалах более положительных, чем потенциал восстановления кислорода, и полярографическая кривая распалась бы на две отдельные волны — одну для катодного процесса и одну для анодного.

На основании изложенного результата можно высказать следующие соображения о механизмах катодного восстановления кислорода в кислых и щелочных растворах и о переходе одного механизма в другой при изменении pH раствора. В кислых растворах лимитирующей стадией процесса катодного восстановления кислорода является, по видимому, стадия присоединения электрона к молекуле кислорода (1,2,5) $O_2 + e \rightarrow O_2^-$. Скорость этой реакции может быть выражена уравнением

$$\vec{i} = k_1 p_{O_2} e^{-\alpha F \varphi / RT}, \quad (2)$$

(где k_1 и α — константы ($0 < \alpha < 1$)), откуда вытекает, что коэффициенты $-\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \lg i}\right)_{p_{O_2}}$ и $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \lg p_{O_2}}\right)_i$ принимают значение, равное $\frac{RT}{\alpha F} \cdot 2,3$ или, при $\alpha \sim 0,5$, равное $\frac{2RT}{F} \cdot 2,3 (= 0,116$ в). Ионы водорода в этой стадии не участвуют и потенциал восстановления кислорода поэтому от pH не зависит. Все эти выводы хорошо подтверждаются опытными данными на ртутном и на серебряном электродах.

Явление обратимости в щелочных растворах указывает на то, что наряду с реакцией восстановления кислорода необходимо учесть обратную реакцию окисления перекиси водорода. Если предполагать,

что в прямой и в обратной реакции лимитирующей является одна и та же стадия, то скорость обратной реакции в щелочных растворах должна подчиняться уравнению *

$$\overleftarrow{i} = k_2 [\text{HO}_2^-][\text{OH}^-] \cdot e^{\beta F\varphi/RT} \quad (3)$$

где $k_1/k_2 = e^{-\frac{0,076 \cdot 2F}{RT}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$; $\alpha + \beta = 2$. В кислых растворах восстановление кислорода происходит со значительным перенапряжением и скорость обратной реакции поэтому исчезающе мала. Однако по мере увеличения pH из-за роста $[\text{OH}^-]$ и (при неизменной общей концентрации перекиси водорода) роста $[\text{HO}_2^-]$ скорость обратной реакции возрастает. Равновесный потенциал системы кислород/перекись водорода, который в кислых растворах был значительно более положителен, чем потенциал восстановления, сдвигается по мере увеличения pH в отрицательную сторону. При некотором значении pH скорости прямой и обратной реакций становятся соизмеримыми и равновесный потенциал приближается к значению потенциала восстановления: система принимает равновесное состояние.

Эти соотношения можно сформулировать количественно, если пользоваться обычными выражениями для поверхностных концентраций кислорода $(p_{\text{O}_2})_s$ и иона перекиси водорода $[\text{HO}_2^-]_s$ (продукт реакции в щелочном растворе) при наличии концентрационной поляризации $(p_{\text{O}_2})_s = \frac{1}{x_{\text{O}_2}}(i_d - i)$ и $[\text{HO}_2^-]_s = \frac{i}{x_{\text{H}_2\text{O}_2}}$ (x_i — константы диффузионного тока, определяемые соотношениями $i_d = x_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}$ и $i = x_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{HO}_2^-]$). Подставляя эти величины в выражение для катодного тока восстановления $i = \overrightarrow{i} - \overleftarrow{i}$ и решая относительно i , получим

$$i = \frac{i_d}{1 + \frac{x_{\text{O}_2}}{k_1} e^{\alpha F\varphi/RT} + \frac{x_{\text{O}_2} k_2}{x_{\text{H}_2\text{O}_2} k_1} [\text{HO}_2^-] e^{2F\varphi/RT}} \quad (4)$$

Эта формула правильно передает все наблюдаемые при восстановлении кислорода явления. При низких значениях pH и при токах, малых по сравнению с i_d , можно учитывать только второй член в формуле (4) и она перейдет в формулу (2). При высоких pH можно учитывать только третий член в знаменателе; в этом случае получается обычное выражение для силы тока процесса, лимитированного только диффузионной кинетикой.

Полная количественная трактовка этих представлений и более подробное их экспериментальное обоснование будут даны в другом сообщении.

Выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за постоянный интерес к данной работе и плодотворную дискуссию.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 XII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ З. А. Иофа, Я. Б. Шимшелевич и Е. П. Андреева, ЖФХ, 23, 828 (1949). ² А. И. Красильщиков, ЖФХ, 23, 332 (1949). ³ W. M. Latimer, The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions, 1938. ⁴ W. G. Berl, Trans. Am. Electrochem. Soc., 83, 253 (1943). ⁵ В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 21, 241 (1947).

* В состоянии равновесия $\overrightarrow{i} = \overleftarrow{i}$ и потенциал подчиняется уравнению (1). Отсюда вытекает уравнение (3) для скорости обратной реакции.