

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Е. ЯБЛОКОВА и В. С. БАГОЦКИЙ

**РАВНОВЕСНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ СИСТЕМЫ КИСЛОРОД/ПЕРЕКИСЬ  
ВОДОРОДА**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 29 V 1952)

В работе В. С. Багоцкого и Д. Л. Мотова (1) было выдвинуто предположение о том, что реакция катодного восстановления кислорода на ртутном электроде в щелочных растворах протекает в условиях, близких к равновесным, и что кинетика реакции в этих условиях определяется в основном концентрационной поляризацией.

Это предположение подтвердилось кинетическими измерениями, проведенными нами на капельном ртутном электроде в широком интервале рН раствора. Из этих измерений вытекают, в частности, следующие выводы.

1. Форма полярографической волны восстановления кислорода в щелочных растворах подчиняется уравнению обратимой полярографической волны.

2. В присутствии перекиси водорода в растворе образуется одна единственная окислительно-восстановительная волна, содержащая два участка (катодный участок восстановления кислорода и анодный участок окисления перекиси водорода), непрерывно переходящие друг в друга (см. рис. 1).

3. Поверхностно-активные ионы  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$ , сдвигающие в кислых растворах потенциал восстановления кислорода в отрицательную сторону (см. кривые 1—3 рис. 2), совершенно не влияют на потенциал восстановления в щелочных растворах.

Приведенные выводы из опытных данных доказывают отсутствие заметной электрохимической поляризации при восстановлении кислорода на ртутном электроде в щелочных растворах.

Это представление может быть использовано для прямого опытного определения величины равновесного потенциала системы кислород/перекись водорода в щелочных растворах и для установления зависимости равновесного потенциала от концентрации компонентов раствора.

С этой целью проводилась серия измерений стационарного потенциала капельного ртутного электрода в растворах с различными концентрациями щелочи, перекиси водорода и кислорода воздуха. Стационарный потенциал капельного электрода определялся по точке пересечения полярографической волны окисления перекиси водорода и восстановления кислорода с осью абсцисс. Так как в этой точке ток через электрод не проходит, в приэлектродном слое раствора не должно наблюдаться никаких концентрационных изменений и потенциал должен быть равновесным по отношению к значениям концентраций компонентов в объеме раствора.

Величина нормального окислительно-восстановительного потенциала системы кислород/перекись водорода  $\varphi^\circ$  рассчитывалась из величин

концентраций (или активностей) компонентов и из опытного значения стационарного потенциала ртутного электрода  $\varphi$  по термодинамическому уравнению:

$$\varphi^\circ = \varphi - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{O_2} \left( 1 + \frac{K_w}{K_{H_2O_2}} \frac{1}{a_{OH^-}} \right)}{c_{H_2O_2} a_{OH^-}}, \quad (1)$$

где  $K_w$  — ионное произведение воды (равное  $10^{-14}$  при  $25^\circ$ );  $K_{H_2O_2}$  — константа диссоциации перекиси водорода (равная  $2,24 \cdot 10^{-12}$  при  $25^\circ$ );  $c_{H_2O_2}$  — общая концентрация перекиси водорода (ионов и молекул);  $p_{O_2}$  — парциальное давление кислорода в атм.;  $a_{OH^-}$  — активность щелочи.

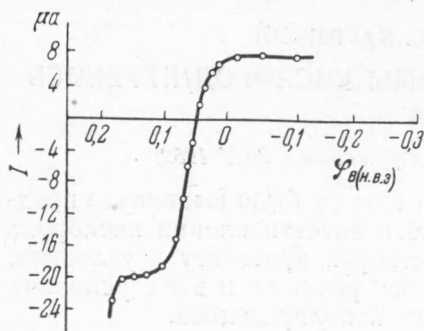


Рис. 1. Полярографическая волна восстановления кислорода и окисления перекиси водорода в растворе  $0,18 N KOH + 7,23 \cdot 10^{-3} N H_2O_2$ ;  $P_{O_2} = 1$  атм.

константы диффузионного тока, необходимое для пересчета, определялось с помощью калибровочных кривых восстановления перекиси водорода известной концентрации в кислых растворах (для уменьшения каталитического разложения перекиси). Активность щелочи в слабощелочных растворах определялась с помощью водородного электрода, в сильно щелочных — исходя из значений концентрации, с помощью табличных данных коэффициентов активности. Газовые смеси с разным парциальным давлением кислорода получались смешением кислорода и водорода, поступавших из двух электролизеров, работавших при строго определенных соотношениях сил тока.

Стационарный потенциал определялся по отношению к окисно-ртутному электроду в том же растворе (во избежание возникновения диффузионных потенциалов). Все значения потенциала пересчитывались к нормальной водородной шкале (н. в. э.).

Результаты измерений и расчетов приведены в табл. 1. Как вытекает из приведенных данных, среднее значение нормального окислительно-восстановительного потенциала системы кислород/перекись водорода в щелочных растворах, найденное опытным путем, равно  $-0,45 \pm 0,002$  в (н. в. э.).

Определяемая таким образом величина нормального потенциала относится к щелочному раствору (с активностью  $a_{OH^-} = 1$ ).

Измерения стационарного потенциала капельного ртутного электрода проводились визуальным путем в закрытой полярографической ячейке при температуре  $25^\circ$ . Концентрации компонентов раствора изменялись в пределах: перекиси водорода от  $5,4 \cdot 10^{-4}$  до  $4,33 \cdot 10^{-2}$  экв/л, щелочи (активность) от 0,08 до 0,223 и давление кислорода от 0,17 до 1 атм. Концентрация перекиси в каждом отдельном опыте рассчитывалась из величины предельного тока окисления ее. Значение

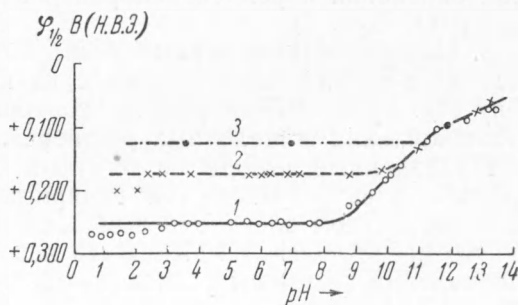


Рис. 2. Кривые зависимости потенциала полувольты восстановления кислорода от pH раствора. 1 — в растворе  $Na_2SO_4$ , 2 — в растворе  $KCl$ , 3 — в растворе  $KBr$ .

Среднее значение коэффициента ( $d\varphi/d \lg p_{O_2}$ ), характеризующего зависимость равновесного потенциала электрода от парциального давления, очень близко к 0,030 в, т. е. соответствует зависимости, выражаемой уравнением (1). Аналогично для величины  $d\varphi/d \lg c_{H_2O_2}$  из опыта вытекает значение, близкое к  $-0,030$  в. В области рН больше 11, равновесный потенциал электрода меняется на 30 мв при 10-кратном изменении активности гидроксильных ионов, в то время как при меньших значениях рН эта зависимость выражена более резко, что также находится в согласии с уравнением (1).

Таблица 1

$p_{O_2}$ атм.	$a_{OH^-}$	$H_2O_2$ экв/л	$\varphi_{ст}$ в (н. в. в.)	$\varphi^{\circ}$ в (н. в. в.)
0,166	0,15	$5 \cdot 10^{-3}$	0,023	$-0,045$
0,20	0,223	$4 \cdot 10^{-3}$	0,020	$-0,046$
0,30	0,15	$3,7 \cdot 10^{-3}$	0,033	$-0,046$
0,40	0,14	$7,5 \cdot 10^{-3}$	0,030	$-0,044$
0,45	0,134	$1 \cdot 10^{-2}$	0,034	$-0,048$
0,76	0,13	$2 \cdot 10^{-3}$	0,052	$-0,044$
0,88	0,13	$5,24 \cdot 10^{-3}$	0,046	$-0,044$
1,0	0,14	$7,23 \cdot 10^{-3}$	0,045	$-0,042$
1,0	0,104	$5,4 \cdot 10^{-4}$	0,079	$-0,044$
1,0	0,104	$1,16 \cdot 10^{-3}$	0,073	$-0,042$
1,0	0,13	$1,12 \cdot 10^{-2}$	0,039	$-0,043$
1,0	0,128	$4,33 \cdot 10^{-2}$	0,024	$-0,041$
0,2	$1 \cdot 10^{-2}$	$9,7 \cdot 10^{-3}$	0,054	$-0,042$
0,33	$1 \cdot 10^{-2}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	0,058	$-0,048$
1,0	0,08	$7,6 \cdot 10^{-3}$	0,044	$-0,048$
1,0	0,089	$1,25 \cdot 10^{-3}$	0,068	$-0,046$
1,0	0,21	$5,35 \cdot 10^{-3}$	0,037	$-0,048$
1,0	0,21	$1,04 \cdot 10^{-2}$	0,031	$-0,046$

Полученное значение окислительно-восстановительного потенциала отличается на 0,031 в от принятого в литературе значения  $-0,076$  в. Эта величина была рассчитана Льюисом и Рендаллом и Латимером (2) из косвенных термодинамических данных. Расхождение этих двух величин обусловлено неточностью тех косвенных данных, которые легли в основу расчета Льюиса и Рендалла. В этом расчете использован цикл из 10 химических реакций. Значения свободных энергий этих реакций оценены очень грубо из термохимических и других данных: для отдельных реакций возможная неточность свободной энергии, вероятно, намного превосходит 1000 кал. Общая неточность расчета Льюиса и Рендалла составляет, таким образом, несколько тысяч калорий, т. е. несколько сотых или даже десятых долей вольта.

Значения свободных энергий этих реакций оценены очень грубо из термохимических и других данных: для отдельных реакций возможная неточность свободной энергии, вероятно, намного превосходит 1000 кал. Общая неточность расчета Льюиса и Рендалла составляет, таким образом, несколько тысяч калорий, т. е. несколько сотых или даже десятых долей вольта.

В работе, посвященной исследованию процесса катодного восстановления кислорода на угольном электроде в щелочных растворах, Берль (3) также определял величину стационарного потенциала электрода, т. е. равновесного потенциала системы кислород/перекись водорода. Автор показал, что при изменении концентрации перекиси водорода и щелочи потенциал удовлетворительно подчиняется уравнению (1). Зависимость потенциала от парциального давления кислорода им не могла быть определена вследствие сильного каталитического разложения перекиси водорода на угольном электроде. Полученное Берлем на угольном электроде значение нормального потенциала  $-0,0416$  в при  $27^{\circ}$  очень близко к значению, измеренному нами на ртутном электроде. Это совпадение величин потенциалов, определенных на разных электродах, еще раз доказывает, что измеренные значения потенциала действительно соответствуют потенциалам системы кислород/перекись водорода.

В соответствии с полученным значением нормального окислительно-восстановительного потенциала системы кислород/перекись в щелочных растворах можно внести ряд поправок и уточнений в принятые термодинамические характеристики перекиси водорода.

Так, нормальный окислительно-восстановительный потенциал в кислых растворах (при  $a_{H^+} = 1$ ) равен

$$\varphi_A^\circ = \varphi_B^\circ - \frac{RT}{2F} \ln K_{H_2O_2} K_w = +0,713 \pm 0,002 \text{ в (н. в. э.)}$$

(вместо +0,684 в).

Стандартная свободная энергия раствора перекиси водорода равна

$$\Delta G_{H_2O_2}^\circ = -2F\varphi_A^\circ = -32900 \pm 100 \text{ кал}$$

(вместо 31470 кал).

Соответственно меняются также термодинамические характеристики чистой жидкой, твердой и газообразной перекиси водорода.

Поступило  
5 IV 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. С. Багоцкий и Д. Л. Мотов, ДАН, 71, 501 (1949). <sup>2</sup> Дж. Льюис и М. Рендалл, Химическая термодинамика, 1936; W. Latimer, The Oxidation States of the Elements and their Solutions, 1938. <sup>3</sup> W. Berl, Trans. Am. Electrochem. Soc., 83, 253 (1943).