

Кинетика электродных процессов в условиях медленной стадии переноса электрона. 2.

Электростатические взаимодействия в реакционном слое

Разряд иона гидроксония

Восстановление анионов на отрицательно заряженной поверхности

Окисление катионов на положительно заряженной поверхности

Аналогии с гомогенными реакциями

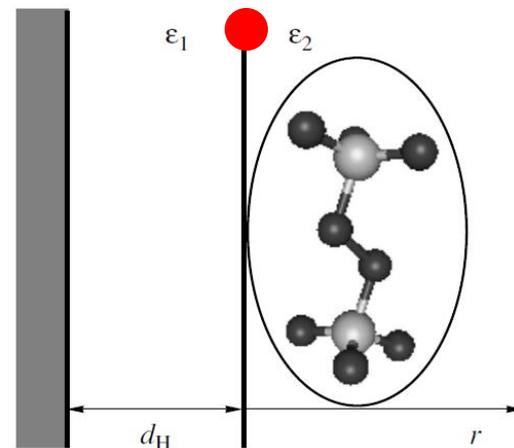
Вернитесь пожалуйста к лекции

http://www.elch.chem.msu.ru/rus/wp/wp-content/uploads/2020/09/3_Models.pdf

Оригиналы статей А.Н. Фрумкина и соавторов:

http://www.elch.chem.msu.ru/wp3/index.php/en/history-2/a-n-frumkin/collection_frumkin/

Некоторые переводы этих статей на русский: в Избранных трудах Фрумкина, М., Наука, два тома - 1987 и 1988.



Теория замедленного разряда: А.Н.Фрумкин, 1933

Линейная зависимость энергии активации от падения потенциала в зоне реакции

$$\Delta G^\ddagger = \alpha \Delta G_{nэ} = \alpha F (\Delta_p^m \varphi - \psi_1)$$

Зависимость концентрации реагента от потенциала в зоне реакции (*пси-прим потенциал*) и энергий адсорбции (*g*) реагента и продукта

$$c_O^{adc} = c_O \exp\left(\frac{g_O - z_O F \psi_1}{RT}\right); c_R^{adc} = c_R \exp\left(\frac{g_R - z_R F \psi_1}{RT}\right)$$

$$i = nFkc_O \exp\left(\frac{(\alpha - z_O)F\psi_1}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha FE}{RT}\right)$$

Для катодной реакции:

- перенапряжение растет при смещении потенциала в сторону более отрицательных значений (вторая экспонента растет),
- изменения *пси-прим* потенциала зависят от знака заряда поверхности, первая экспонента снижается если *пси-прим* потенциал отрицательный и заряд реагента отрицательный.

Выделение водорода на ртути из растворов кислоты разных концентраций

Потенциал
электрода

$$\varphi + \zeta = \frac{2RT}{F} \ln [H^+]_s - \frac{2RT}{F} \ln i + const$$

«Дзета»-потенциал

Концентрация
реагента в
реакционном слое

$$[H^+]_s = [H^+] e^{-\frac{\zeta F}{RT}}$$

A.N. Frumkin,
Z. phys. Chem. A
160 (1932) 116;
164 (1933) 121

$$\zeta \sim const. + \frac{RT}{F} \ln [H^+] - \text{Штерн}$$

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln [H^+] + const. - \text{Нернст}$$

Рассматривались данные школы Гейровского для серий растворов с добавками фонового электролита KCl

Tabelle 1. Abhängigkeit des ζ -Potentials von dem Abscheidungspotential φ_k , berechnet nach der Theorie von STERN.

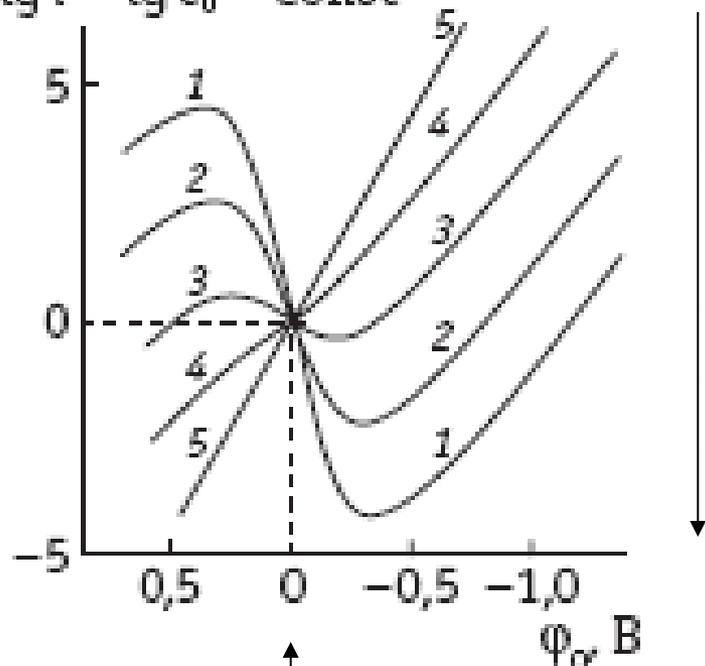
0.1 norm. HCl		0.001 norm. HCl	
φ_k	ζ	φ_k	ζ
-1.20	-0.070	-1.30	-0.184
-1.30	-0.075	-1.40	-0.189
-1.40	-0.079		

Очень похоже на потенциалы внешней плоскости Гельмгольца по Гуи-Чапмену

9.6

Восстановление анионов на отрицательно заряженной поверхности

$$\lg \bar{i} - \lg c_0^0 - \text{const}$$



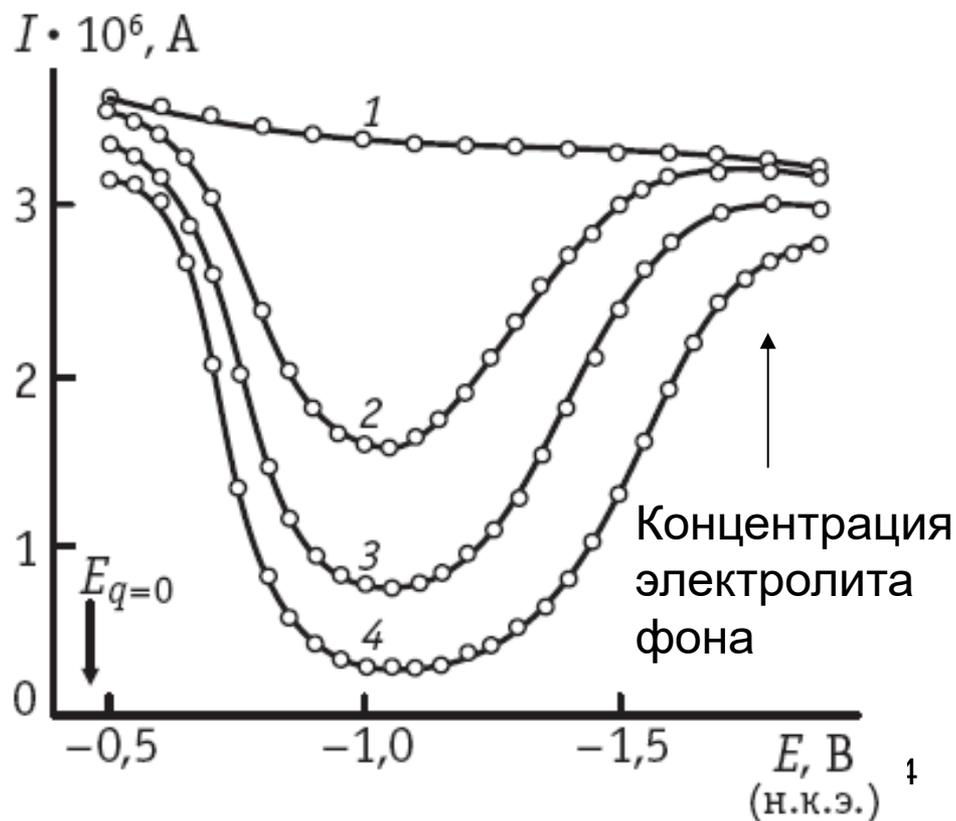
↑
Потенциал
нулевого
Заряда
(пнз)

Восстановление
пероксодисульфата
(полярография)

Снижение концентрации электролита фона:

$$\frac{(\alpha - z_0)F\psi_1}{RT} < 0$$

и растет по абсолютной величине



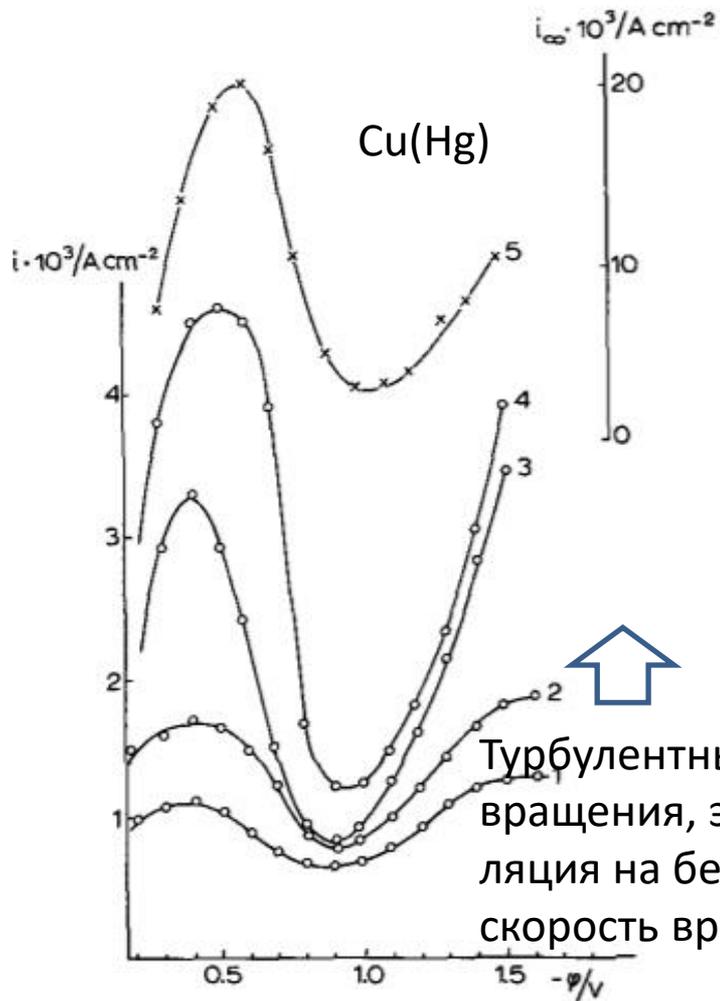
↑
Концентрация
электролита
фона

$E, \text{ В}$
(н.к.э.)

Восстановление пероксодисульфата (вращающийся дисковый электрод)

Au

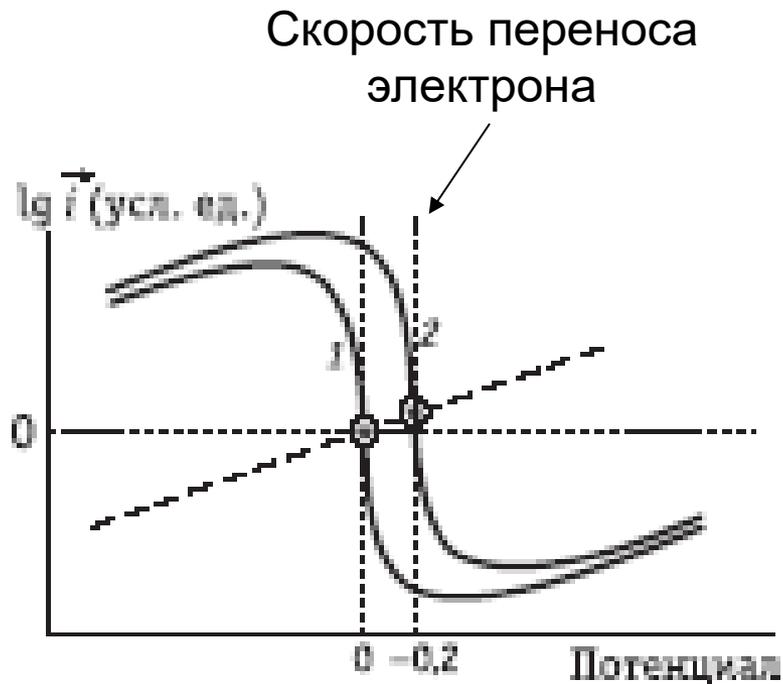
Вклад замедленной миграции в предельный ток



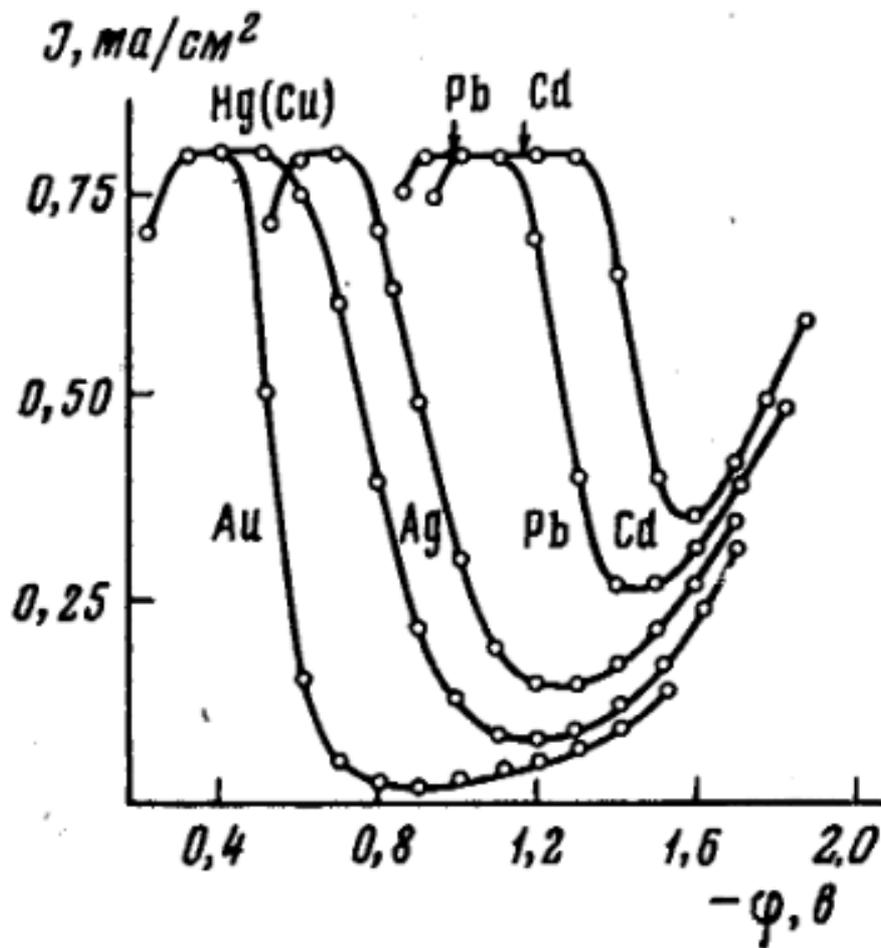
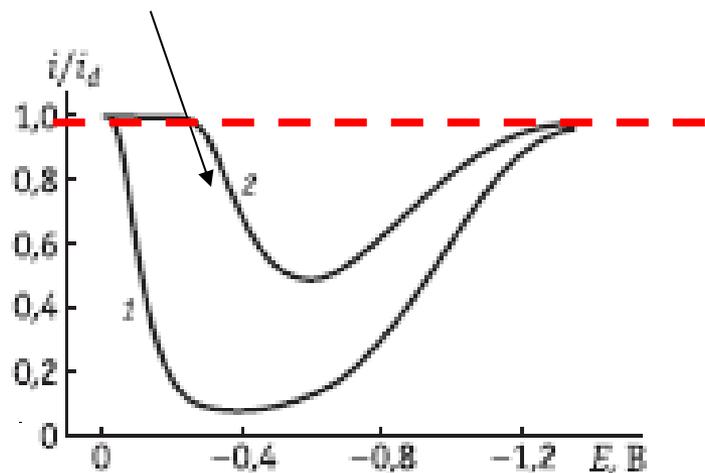
Турбулентный режим вращения, экстраполяция на бесконечную скорость вращения



Металлы с разными потенциалами нулевого заряда (пнз):



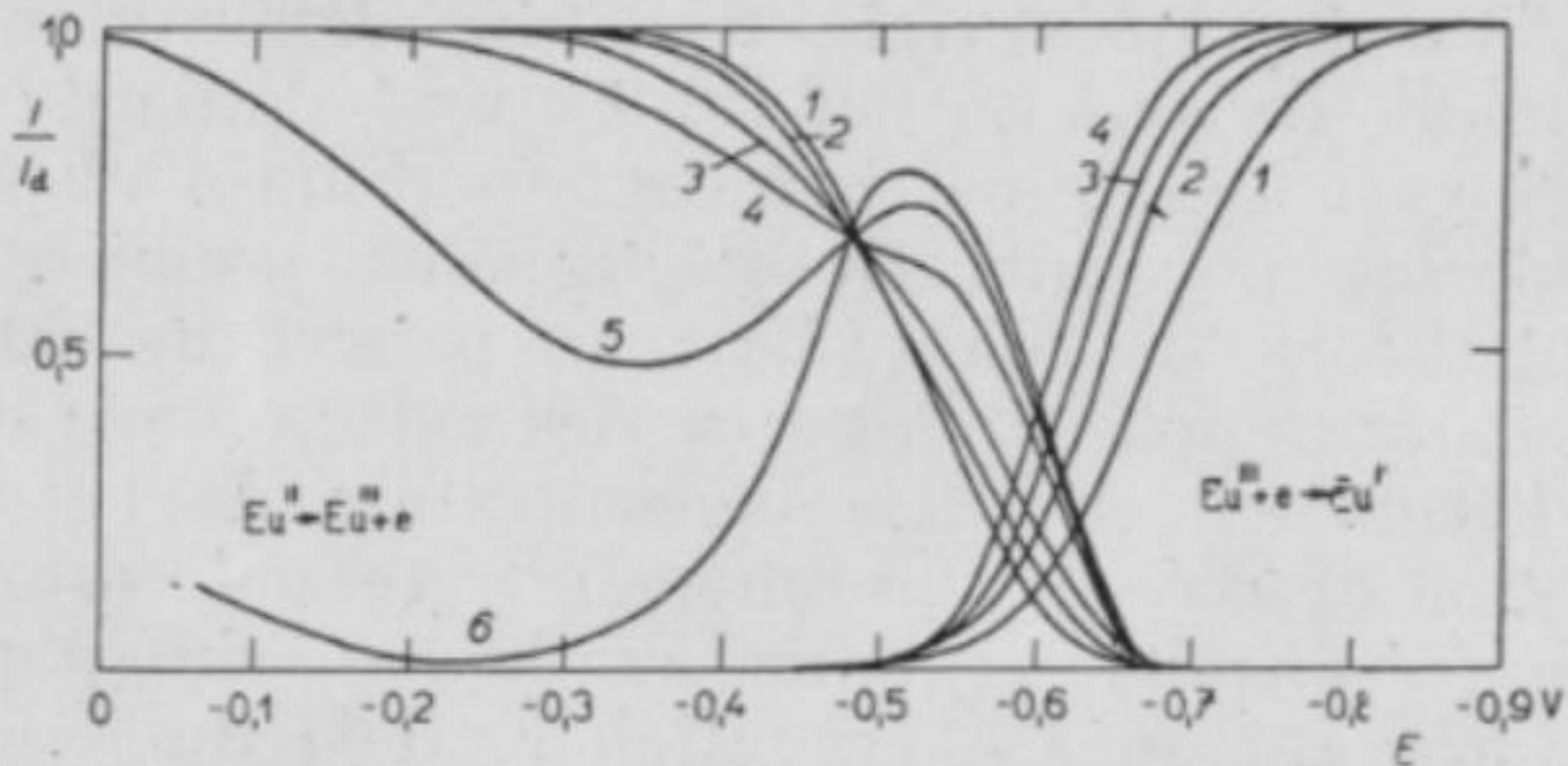
Смешанный ток



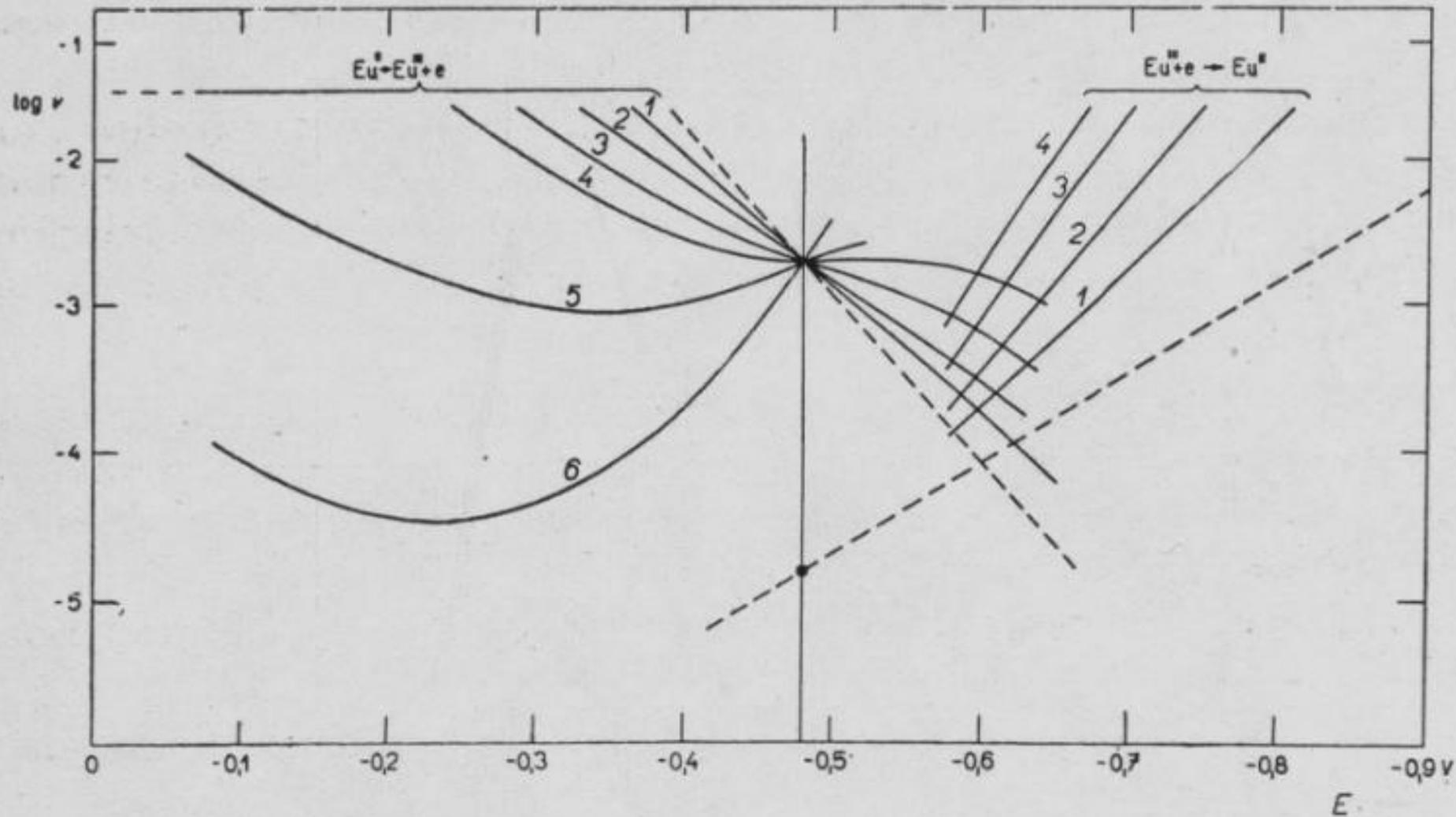
Вращающийся дисковый электрод, низкая (одинаковая) концентрация электролита фона

Окисление катионов на положительно заряженной поверхности

Для анодной реакции перенапряжение увеличивается с ростом потенциала (вторая экспонента растет). Первая экспонента при этом снижается если пси-прим потенциал положительный и заряд реагента положительный.



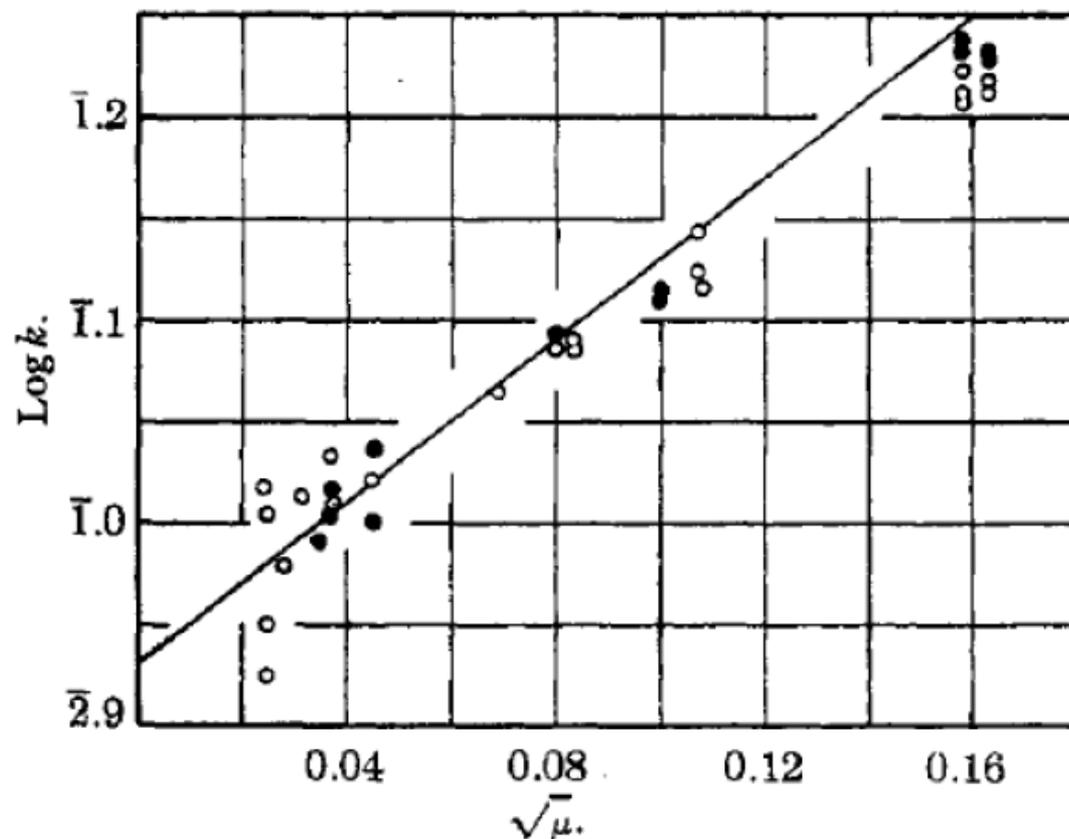
Исправлено на вклад диффузионных ограничений:



Анион-анионные реакции

The Oxidation of Iodide Ion by Persulfate Ion.

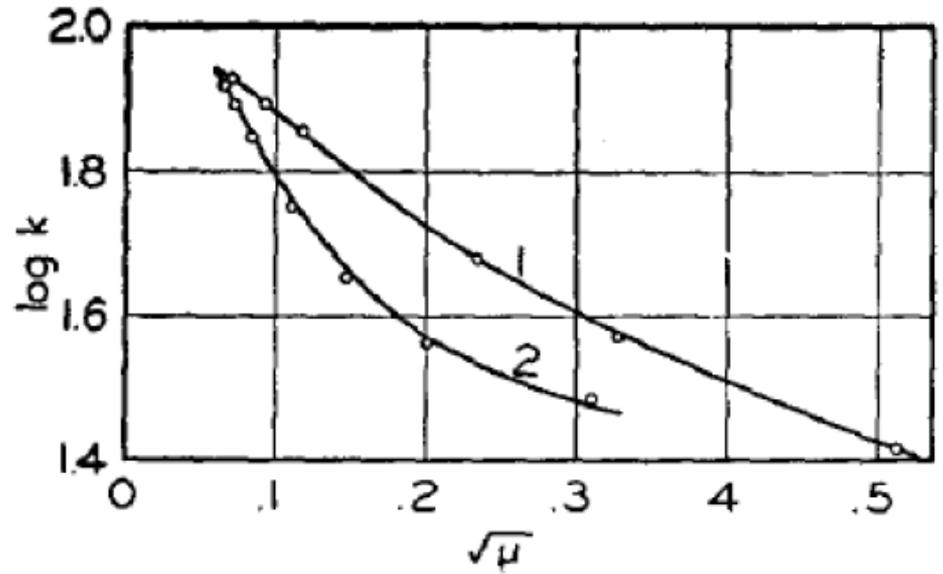
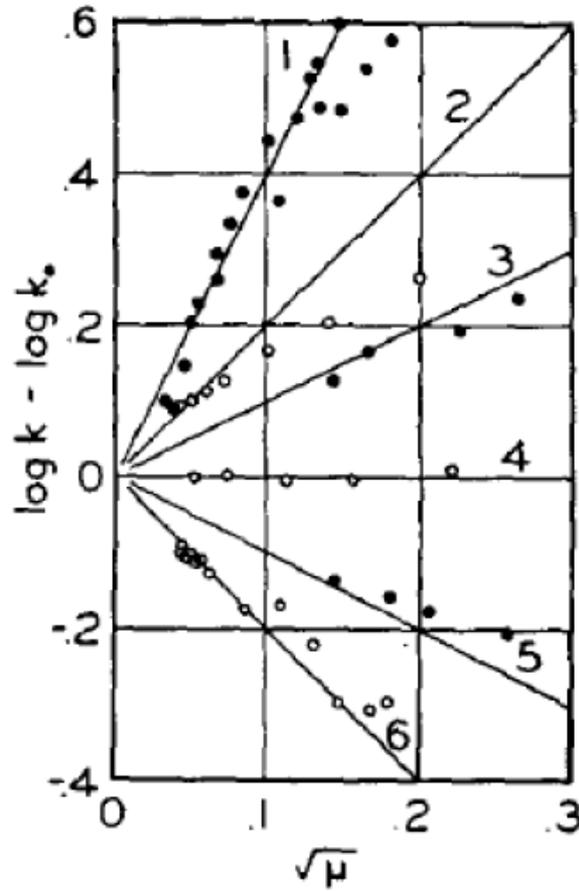
$$\log k = \log k_0 + z_A z_B \sqrt{\mu}$$



JACS 1938, 60, 687

Fig. 3.—The plot of $\log k$ vs. $\sqrt{\mu}$: black circles, potassium nitrate present.

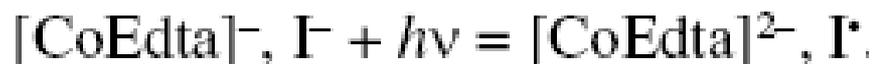
Обзор по реакциям
с персульфатом:
Chem. Rev. 1962, 62, 185



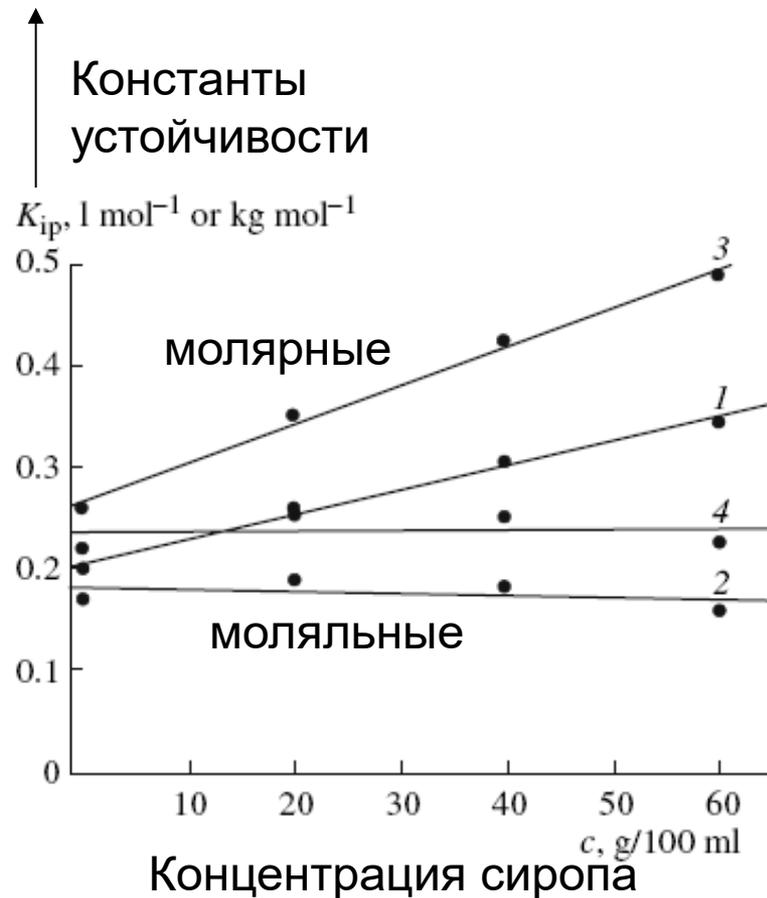
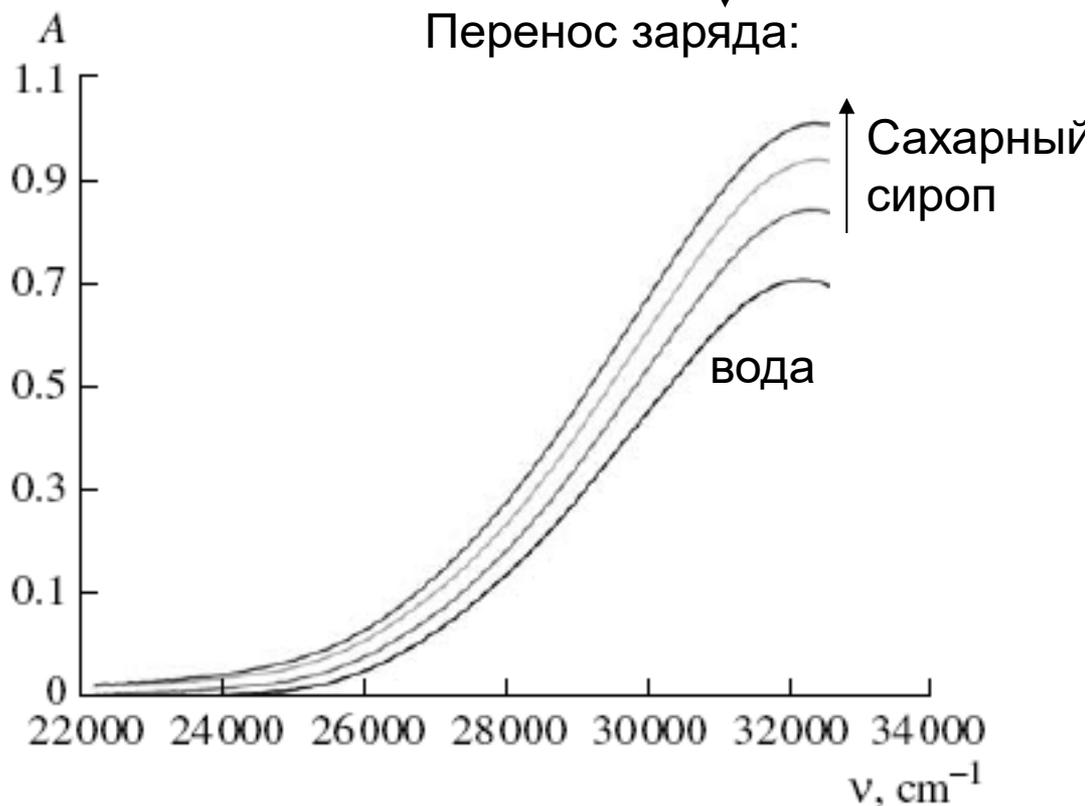
1,1-электролит (1), 1-2 электролит (2)
- реакция 6

1. $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{++} + \text{Hg}^{++} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{+++}$.
2. $\text{BrCH}_2\text{COO}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{--} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8\text{CH}_2\text{COO}^{--} + \text{Br}^-$.
3. $\text{NO}_2 = \text{N} - \text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{CO}_3^{--} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
4. $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
5. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$.
6. $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{++} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}^{++} + \text{Br}^-$.

Анион-анионная ассоциация (при высоких концентрациях электролита фона)



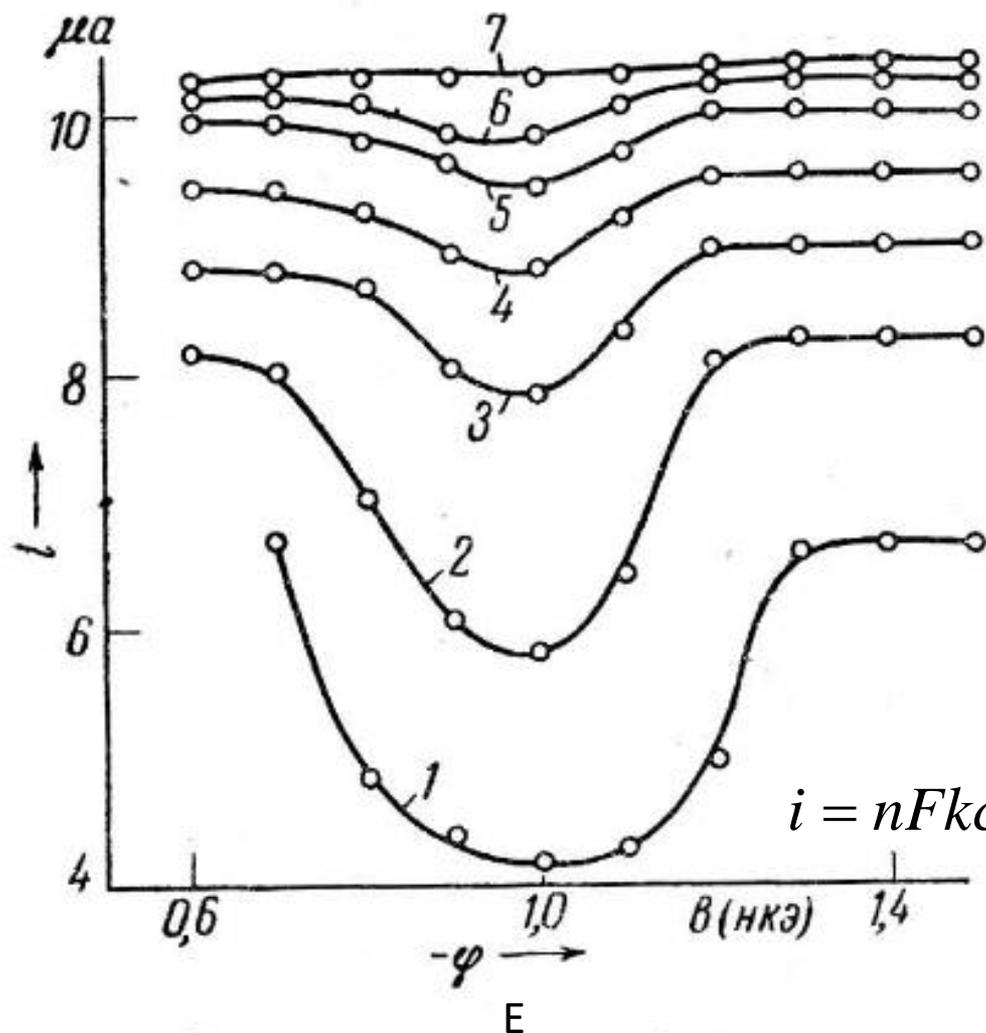
Перенос заряда:



Задача для студентов

По приведенному уравнению, с использованием таблиц Рассела* для оценки потенциалов внешней плоскости Гельмгольца, рассчитать константу скорости k для восстановления перманганата по приведенным данным. Принять $\alpha=0.5$.

Каждому сделать это из одной кривой (1....4), выбирая из них разные кривые.



$$i = nFk c_0 \exp\left(\frac{(\alpha - z_0)F\psi_1}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha FE}{RT}\right)$$

Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления $5 \cdot 10^{-4} M$ $KMnO_4$ в присутствии NaF в концентрации: 1—0, 2— $10^{-3} N$, 3— $2 \cdot 10^{-3} N$, 4— $3 \cdot 10^{-3} N$, 5— $5 \cdot 10^{-3} N$, 6— $7,5 \cdot 10^{-3} N$, 7— $2 \cdot 10^{-2} N$

Доклады АН СССР

151 (1963) 1135-1138

* http://www.elch.chem.msu.ru/rus/spec/Vvedenie_v_spetsialnost_1/Russel.pdf