

История электрохимии. 3. Зарождение кинетики электродных процессов

Предпосылки:

- развитие электрохимической термодинамики
- развитие техники эксперимента
- задачи органического электросинтеза

Особая роль реакции выделения водорода

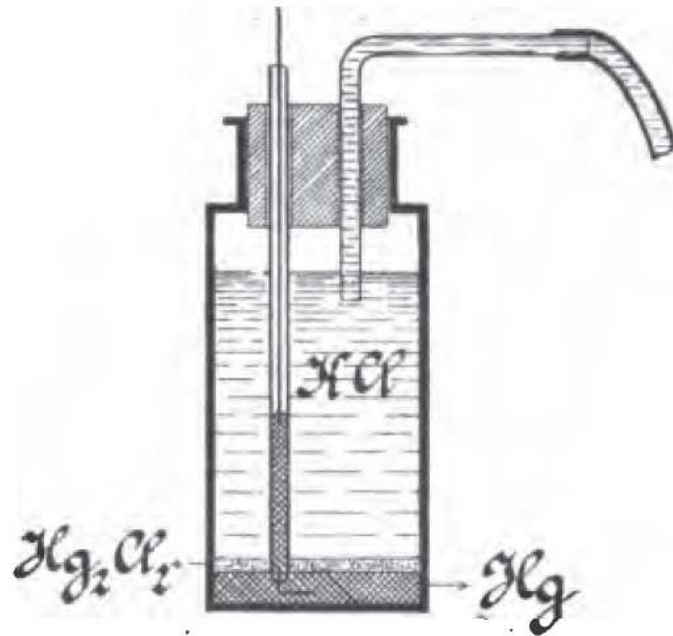
Этап развития феноменологических соотношений для зависимости скорости электродных процессов от потенциала

Обнаружение аномалии при восстановлении анионов на отрицательно заряженной поверхности

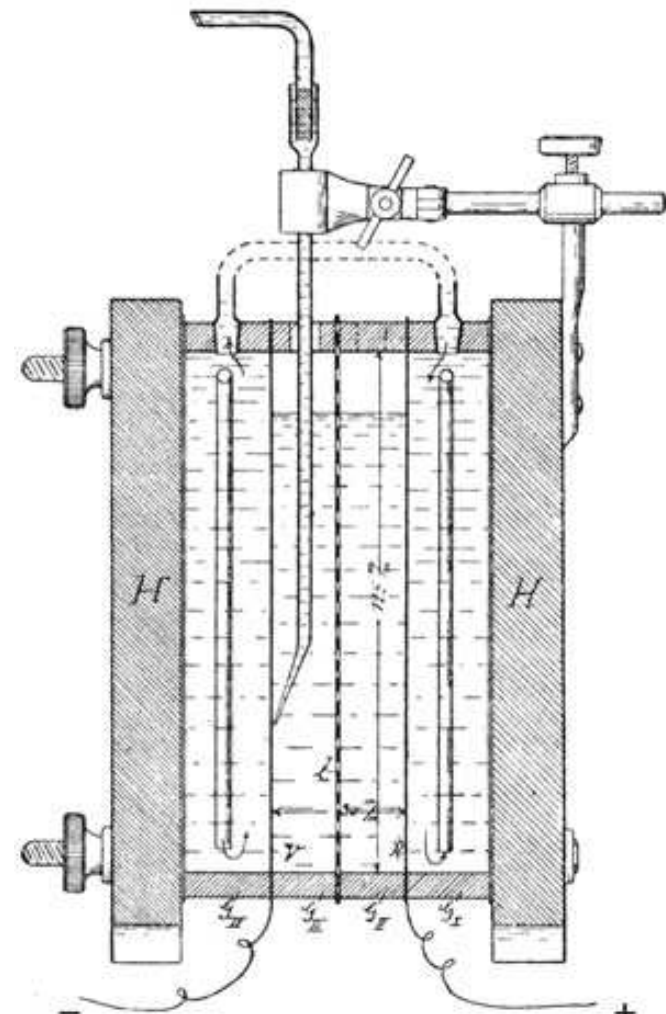
Исследования электрохимических цепей:

- Нернст 1889 – равновесные потенциалы
- М.Планк 1890 – диффузионный потенциал

Появились электроды сравнения:



Hans Luggin



Капилляр (Габера)-Луггина

Предпосылки:

- Гальванометры и вольтметры
- Уравнение Нернста (1889)
- Диффузионный потенциал, М.Планк (1890)
- Электролиз органических соединений* – зависимость состава/выхода продуктов от условий электролиза

Grundriss

1898

der

Technischen Elektrochemie

auf theoretischer Grundlage.

Von

Dr. F. Haber

$$\pi = \pi_{zn} - \pi_{cu} = \frac{RT}{2 \cdot 0,4343 F} \left(\lg^{10} \frac{P_{zn}}{p_{zn}} - \lg^{10} \frac{P_{cu}}{p_{zn}} \right)$$

* Реакция Кольбе – 1849!

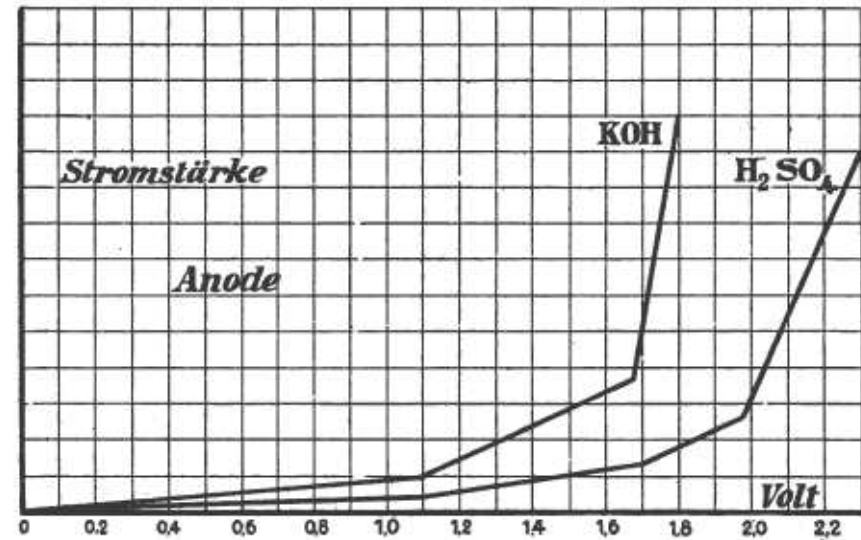
I. Potentialsprünge von Metallen gegen $\frac{1}{2}$ n. Lösungen ihrer Salze.

Metall	Sulfat	Chlorid	Nitrat	Acetat
Magnesium . . .	+ 1,239	+ 1,231	+ 1,060	+ 1,240
Aluminium . . .	+ 1,040	+ 1,015	+ 0,775	—
Mangan	+ 0,815	+ 0,824	+ 0,560	—
Zink	+ 0,524	+ 0,503	+ 0,473	+ 0,522
Cadmium	+ 0,162	+ 0,174	+ 0,122	—
Thallium	+ 0,114	+ 0,151	+ 0,112	—
Eisen	+ 0,093	+ 0,087	—	—
Kobalt	— 0,019	— 0,015	— 0,078	— 0,004
Nickel	— 0,022	— 0,020	— 0,060	—
Blei	—	— 0,095	— 0,115	— 0,079
Wasserstoff . . .	— 0,238	— 0,249	—	— 0,150
Wismut	— 0,490	— 0,315	— 0,500	—
Arsen	—	— 0,550	—	—
Antimon	—	— 0,376	—	—
Zinn	—	— 0,085	—	—
Kupfer	— 0,515	—	— 0,615	— 0,580
Quecksilber . . .	— 0,980	—	— 1,028	—
Silber	— 0,974	—	— 1,055	— 0,991
Palladium	—	— 1,066	—	—
Platin	—	— 1,140	—	—
Gold	—	— 1,356	—	—

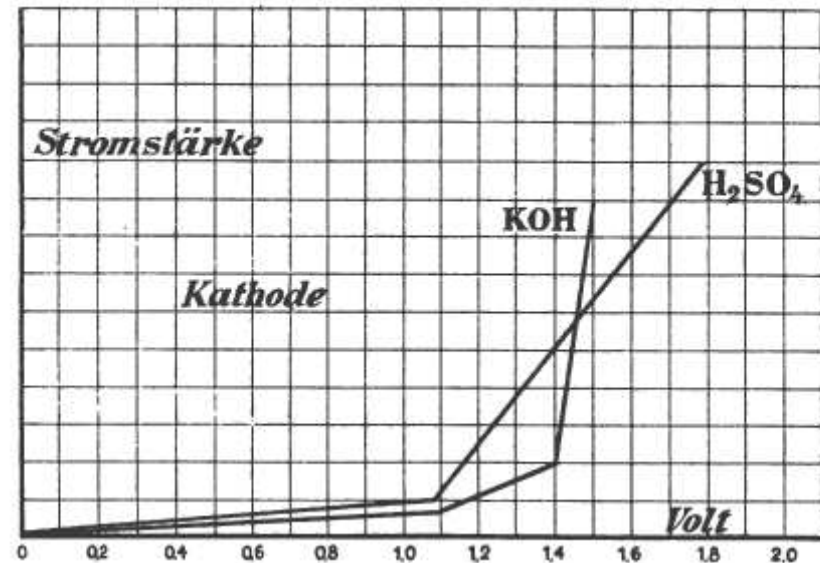
N. Neuman, 1896,

Z. Phys. Chem.
Bd. 14, S.193

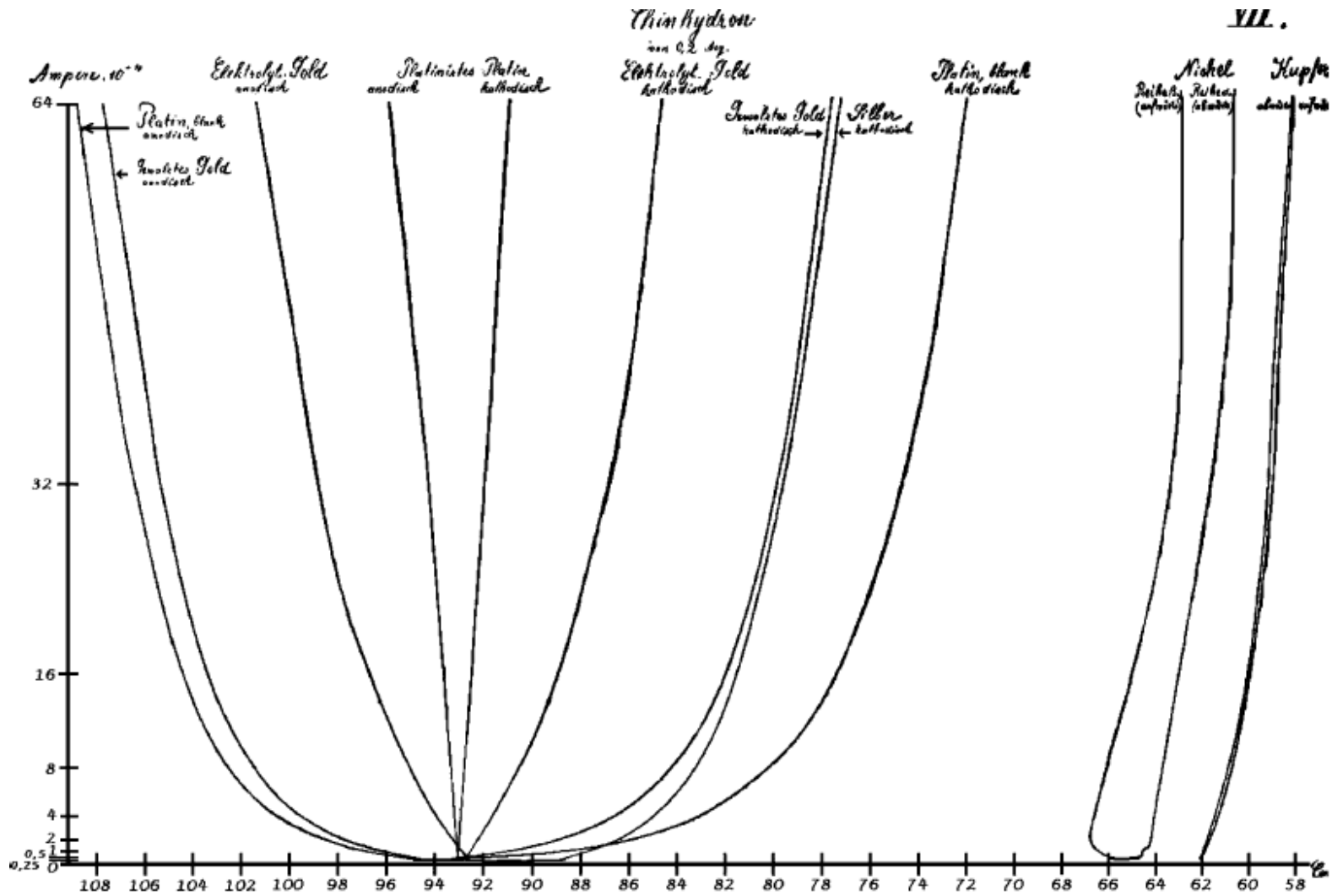
- a) $+ 0,75$ — $+ 1,31 = O$ in $\frac{1}{2}$ n. H_2SO_4
- b) $+ 0,54$ — $+ 1,10 = O$ in $\frac{1}{2}$ n. Na_2SO_4
- c) $+ 0,04$ — $+ 0,60 = O$ in $\frac{1}{2}$ n. KOH
 $+ 0,0$ — $+ 0,56 = Hg, HgCl, KCl =$ Normal-Elektrode
- e) $- 0,32$ — $+ 0,24 = H$ in $\frac{1}{2}$ n. H_2SO_4
- f) $- 0,52$ — $+ 0,04 = H$ in $\frac{1}{2}$ n. Na_2SO_4
 $- 0,56$ — $0,0 =$ Maximum der Capillarconstante
- h) $- 1,05$ — $- 0,49 = H$ in $\frac{1}{2}$ n. KOH



Поляризационные кривые в двухэлектродной ячейке на платине

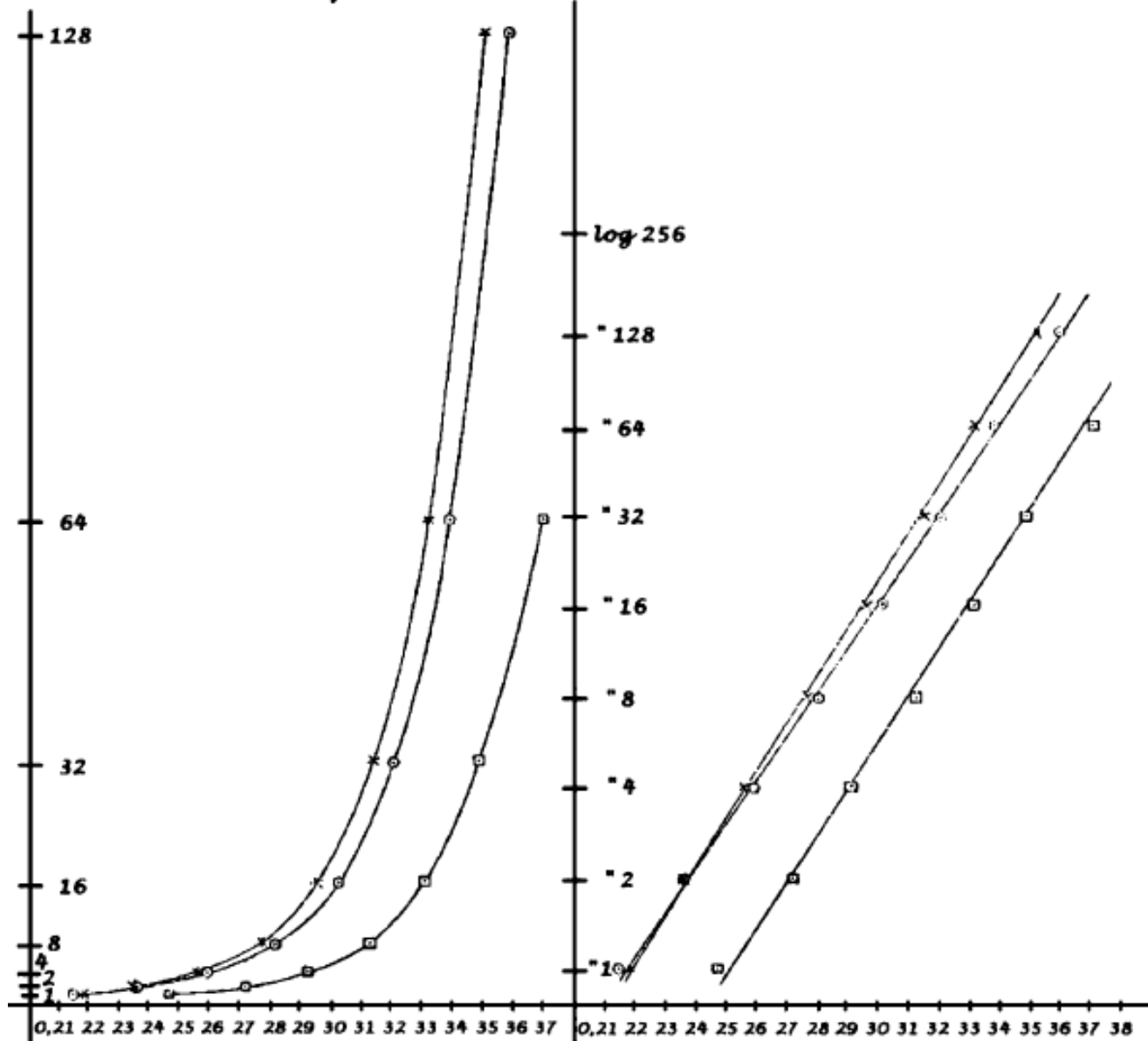


Электрoхимические превращения гидрохинона



Para-Nitrophenol.

x Versuch 1. o Versuch 2. □ Versuch 3.

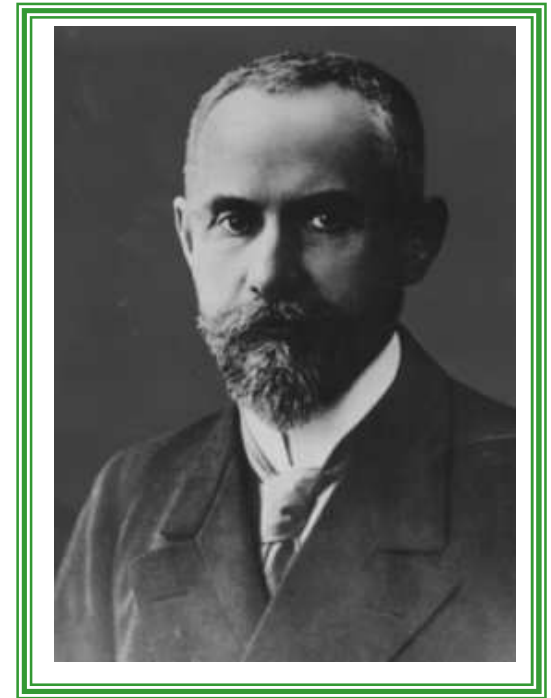


Über die Polarisation
bei kathodischer Wasserstoffentwicklung.

Von

Julius Tafel.

(Mit 15 Figuren im Text.)



1862-1918

11. An Quecksilber (und annähernd auch an Blei und Kadmium) wurde für die Abhängigkeit des Kathodenpotentials ε von der Stromdichte J die Gleichung:

$$\varepsilon = a + b \log J$$

bestätigt gefunden, worin a und b Konstante sind. Der Wert für b fand sich bei 12° zu 0.107.

Z. Phys. Chem. 1905, Bd.50, S.641-712

Обоснование уравнения Тафеля:

R. Audubert, J. chim. phys., 21 (1924) 351

J.A.V. Butler, Trans. Faraday Soc., 19 (1924) 729, 734

T. Erdey-Gruz, M.Volmer, Z. phys. Chem. A, 150 (1930) 203

$$\alpha_1 = \alpha_2 (=0.5)$$



A.N.Frumkin, Z. phys. Chem. 160 (1932) 116

Broensted
(аналогия)



A.N.Frumkin, Z. phys. Chem. 164 (1933) 121

$$\alpha_1 + \alpha_2 = 1$$

Роль скачка
потенциала
на межфазной
границе



J.Horiuti, M.Polanyi, Acta Physicochimica URSS, 2 (1935) 505

Экспериментальные работы

F.P.Bowden

J.Heyrovsky

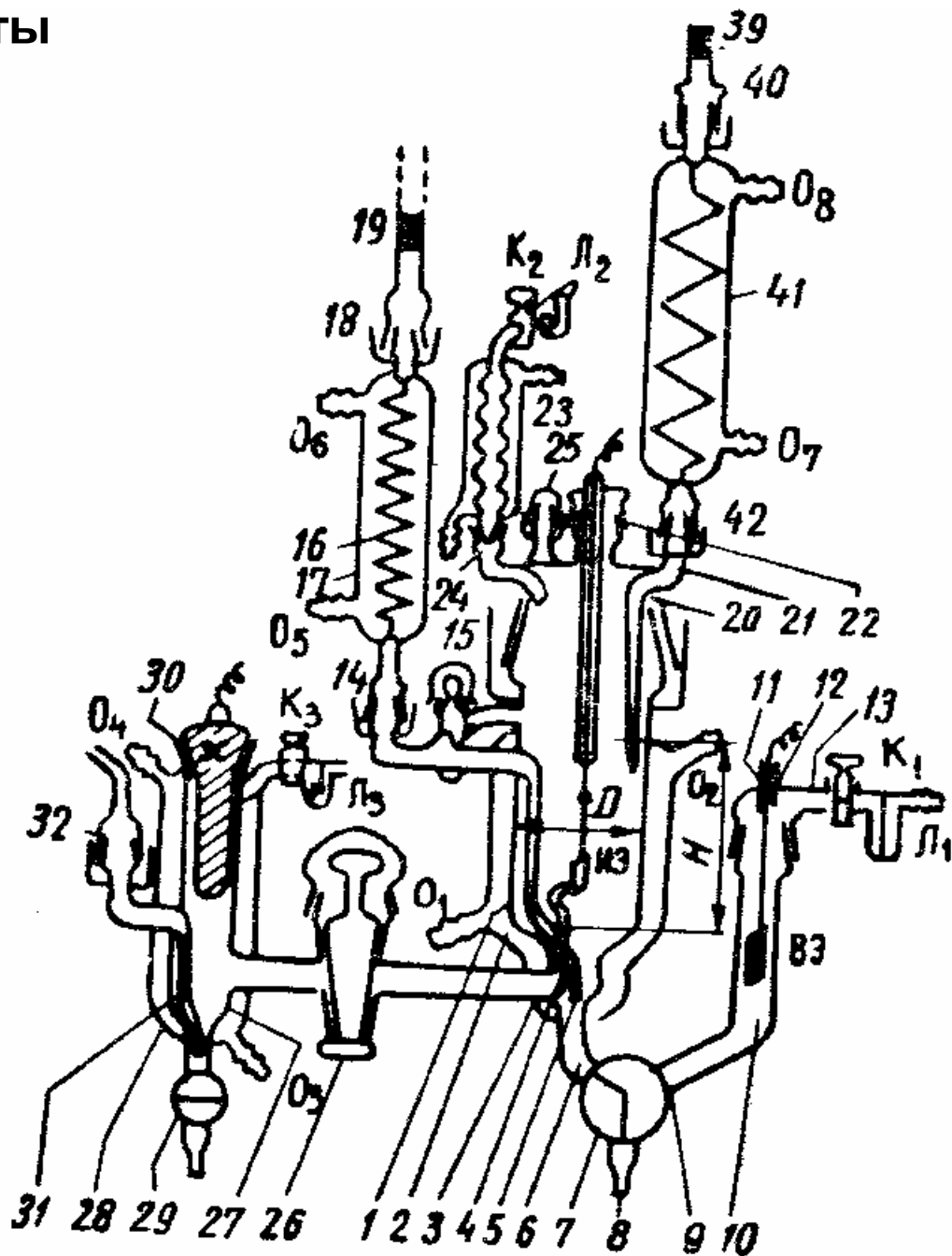
P.Herasymenko and I.Slendyk

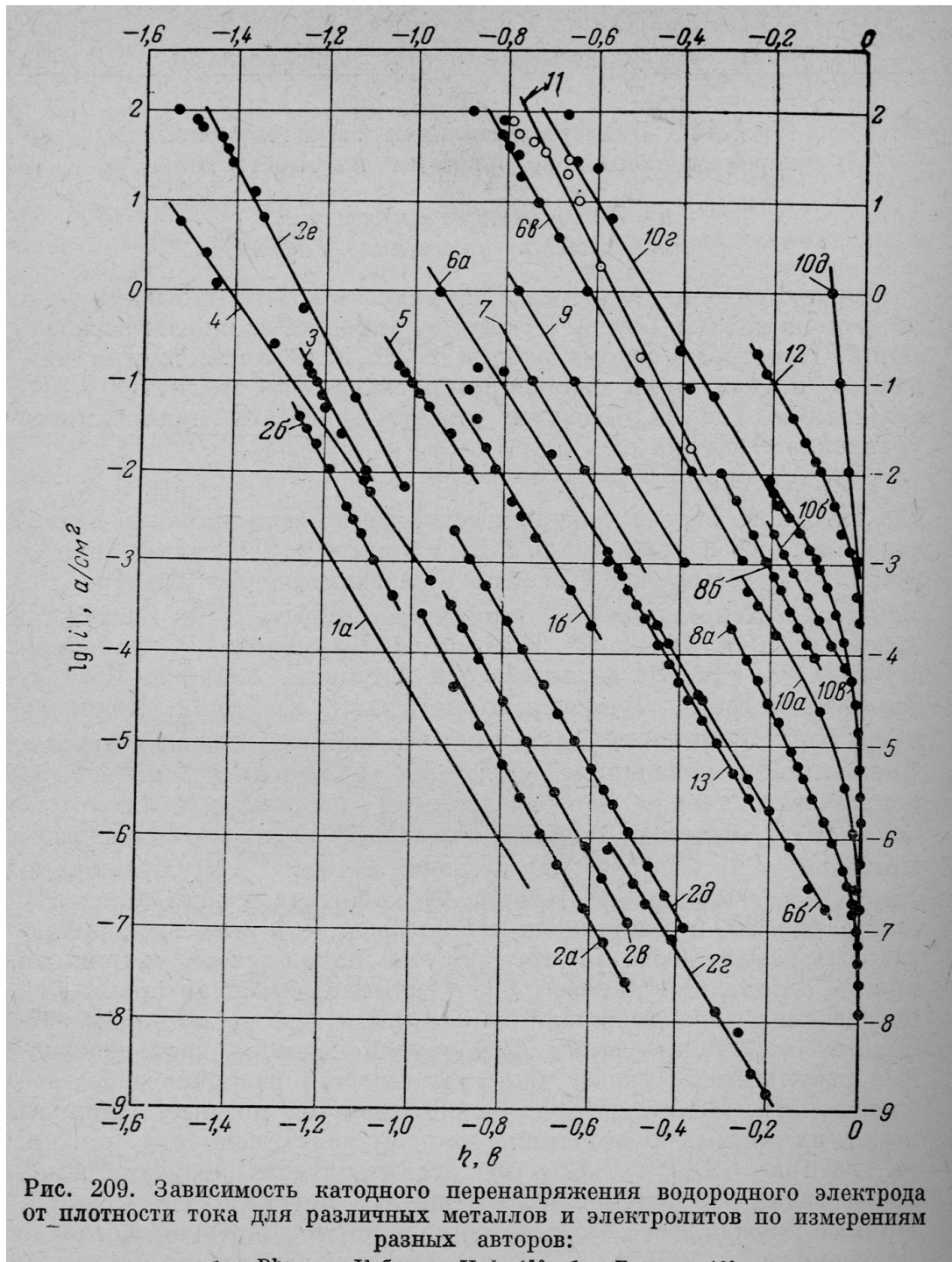
Z.A.Iofa

S.D.Levina and V.A.Zarinsky

Очистка растворов!

Концентрационная поляризация!





K. Vetter

Electrochemical Kinetics

Выделение водорода
на разных металлах
- сравнительный анализ



P. Delahay

Double Layer and
Electrode Kinetics

Другие реакции



Т. А. КРЮКОВА

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПЕРСУЛЬФАТА НА РТУТНОМ КАПЕЛЬНОМ КАТОДЕ И ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ЗАРЯДОВ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА НА ПРОТЕКАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинским 5 II 1949)

При восстановлении персульфата на ртутном капельном катоде происходят своеобразные явления, которые до сих пор не удавалось отчетливо наблюдать при восстановлении других анионов. Ион персульфата восстанавливается на ртутном капельном катоде при потенциале $+0,3$ в против нормального каломельного электрода по следующей схеме: $S_2O_8^{2-} + 2e \rightarrow 2SO_4^{2-}$. Разряд происходит с большим перепадом напряжением, так как нормальный равновесный потенциал $+2,05$ в по нормальному водородному электроду ⁽¹⁾.

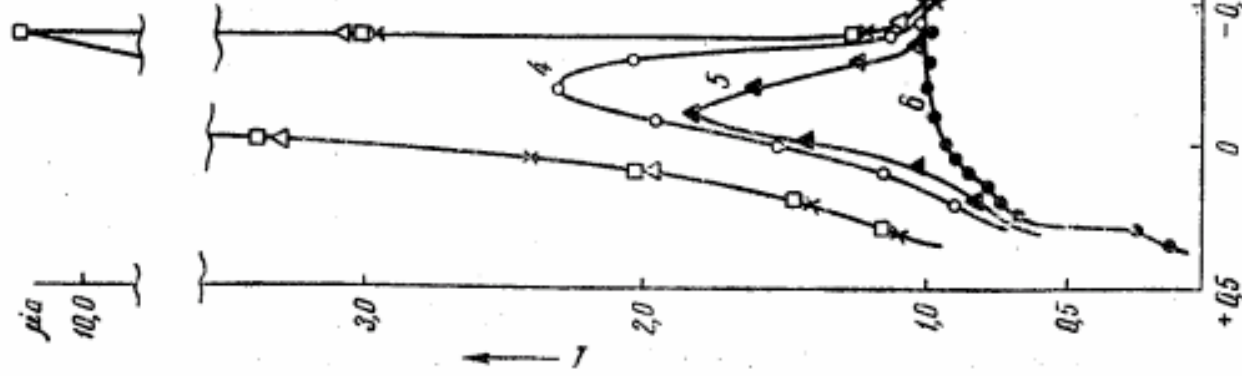


Рис. 2. Поляризационные кривые, полученные в растворе $1 \cdot 10^{-4} M K_2S_2O_8$ в присутствии сернистого натрия разной концентрации: 1 — $1 \cdot 10^{-3} M Na_2SO_4$; 2 — $3 \cdot 10^{-3} N$; 3 — $1 \cdot 10^{-2} N$; 4 — $5 \cdot 10^{-2} N$; 5 — $0,1 N$; 6 — $1,0 N$

Устранение отрицательного поля вблизи поверхности электрода еще легче осуществляется введением многозарядных катионов, например ионов лантана. При концентрации $La_2(SO_4)_3$ $2,5 \cdot 10^{-5} M$ предельный ток уже заметно увеличивается, а при $1 \cdot 10^{-3} M$ равен нормальному диффузионному $1,0 \mu a$ (при той же концентрации Na_2SO_4 он равен $0,14 \mu a$). Такое сильное увеличение предельного тока в присутствии трехвалентных ионов лантана объясняется тем, что в присутствии polyvalentных катионов происходит, как показали М. Ворсина и А. Фрумкин (4), перезарядка отрицательно заряженной поверхности, и подход ионов персульфата облегчается.

Она имеет своеобразный вид благодаря тому, что при потенциалах до $-0,5$ в по отношению к 1 нормальному каломельному электроду предельный ток имеет нормальную величину ($0,12 \mu a$ вместо $0,11 \mu a$, вычисленного по уравнению Ильковича), а при более отрицательных потенциалах падает практически до нуля. Падение силы тока начинается тотчас же, как только потенциал электрода становится отрицательнее потен-

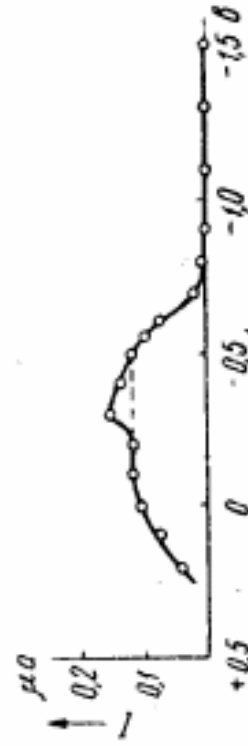


Рис. 1. Поляризационная кривая, полученная в растворе $1 \cdot 10^{-3} M K_2S_2O_8 + 1 \cdot 10^{-3} M Na_2SO_4$ (небольшое увеличение силы тока при потенциале $-0,3$ в — остаток полярографического максимума 1-го рода)