

УДК 541.138

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ ТЕОРИИ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ, СОПРОВОЖДАЕМЫХ АДСОРБЦИЕЙ НЕАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И РЕАГЕНТОВ

Крылов В. С., Дамаскин Б. Б., Кирьянов В. А.

Обсуждены вопросы, связанные с теоретическим описанием влияния адсорбции растворенных частиц на скорость электродных процессов. В рамках современных представлений о механизме взаимодействия между адсорбированными частицами и ионными реагентами развит общий статистико-механический подход к количественному рассмотрению макрокинетики гетерогенных превращений, осложненных адсорбцией ионных или дипольных компонентов раствора, в том числе и адсорбцией самих реагентов.

Библиография — 84 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1258
II. Феноменологический подход к описанию влияния поверхности-активных органических веществ на скорость стадии разряда	1263
III. Локализованная адсорбция ионов и дипольных молекул	1267
IV. Нелокализованная адсорбция неактивных ионов и молекул на границе раздела электрод/раствор	1275
V. Влияние адсорбции ионных реагентов на кинетику электрохимических процессов	1277
VI. Заключение	1278

I. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что адсорбция как электрохимически неактивных веществ, так и реагентов оказывает существенное влияние на кинетику электродных процессов. К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал о влиянии адсорбции электрохимически неактивных веществ на кинетику электродных реакций. В ряде работ обсуждается также вопрос о наличии стадии адсорбции самих реагирующих частиц (ионов или дипольных молекул органического деполяризатора) в результатеирующем электродном процессе.

Различным теоретическим подходам к описанию влияния поверхности-активных веществ (ПАВ) на скорость электрохимических реакций посвящена обширная литература. Однако до сих пор не существует единого способа интерпретации экспериментальных данных с позиций современных представлений о природе элементарного акта электрохимических процессов и механизма взаимодействий между реагентами и адсорбированными частицами. Между тем вопрос о механизме влияния ПАВ и кинетике адсорбции реагентов на скорость протекания электрохимических реакций имеет принципиальное значение. Проблема влияния ПАВ неразрывно связана с разработкой научных основ улучшения многих процессов электрохимической технологии. Механизм этого влияния необходимо знать для выяснения факторов, определяющих антикоррозионные, флотационные, экстракционные и другие практически важные свойства ПАВ. Эти факторы характеризуют эффективность использования поверхности-активных веществ в инженерной химии, технике и других областях. Следует отметить, что в основе большинства существующих подходов к указанным выше теоретическим задачам лежит так называемый метод переходного состояния, в котором исходная проблема формулируется на общей феноменологической базе. Получил развитие также специфический метод рассмотрения кинетики реакций в ад-

адсорбционном слое, основанный на термодинамической теории «частичного переноса заряда».

Впервые на важность учета роли двойного электрического слоя при описании кинетики электродных процессов указал еще в 1933 г. А. Н. Фрумкин. В уравнение замедленного разряда (уравнение Тафеля) он ввел две, хорошо известные теперь, поправки, соответствующие физической «перенормировке» двух величин: потенциала электрода ϕ_0 в показателе экспоненты в уравнении Тафеля и объемной концентрации реагента c_{ox} . При этом величина ϕ_0 перенормировалась в $\phi_0 - \psi_1$, а c_{ox} в $c_{ox} \exp[-z_{ox}F\psi_1/RT]$, где ψ_1 — потенциал в плоскости, в которой находится реагирующая частица, z_{ox} — ее заряд, F — число Фарадея, R — газовая постоянная и T — абсолютная температура.

Уравнение замедленного разряда с поправками Фрумкина используется для качественного объяснения наблюдаемых закономерностей кинетики переноса заряда, а в некоторых случаях оно позволяет количественно интерпретировать экспериментальные данные (при этом ψ_1 — потенциал отождествляется обычно с потенциалом внешней плоскости Гельмгольца). Однако при наличии адсорбции ионов или поверхностно-активных органических веществ (ПАОВ) объяснение экспериментальных данных на основе классической теории замедленного разряда оказалось затруднительным. Впервые влияние специфической адсорбции неорганических ионов (хлора, брома и иода) на электрохимическую кинетику наблюдали авторы работы [1]. Они обнаружили заметное уменьшение перенапряжения реакции выделения водорода на ртути в присутствии указанных ионов. Простая теория замедленного разряда оказалась не в состоянии объяснить эти факты.

В 1952 г. Фрумкин [2] для величины тока в присутствии ПАВ предложил следующее уравнение:

$$i = \text{const} \cdot f(\theta) \cdot \exp \left\{ - \frac{\alpha n F (\phi_0 - \psi_1) + z_{ox} F \psi_1}{RT} \right\} \quad (1)$$

где $f(\theta)$ — некоторая функция степени заполнения θ поверхности электрода ингибитором, n — число переносимых в одном акте электронов, α — коэффициент переноса электрона. Если для стандартной константы скорости реакции принять уравнение типа $k = k_0(1-\theta) + k_1\theta$ [3, 4], то при выполнении условия $k_0 \gg k_1$ зависимость функции f от θ будет иметь вид $f(\theta) = 1 - \theta$ [5]. Наличие такой зависимости означает, что вероятность проникновения реагирующих частиц в адсорбционный слой, содержащий ПАОВ, при прочих одинаковых условиях составляет долю, равную $1 - \theta$, от вероятности их проникновения в тот же слой, свободный от органического вещества. В электрохимической литературе этот фактор ингибирования электродных процессов добавками ПАОВ получил не очень строгое название «эффекта блокировки» (предполагается, что на электроде происходит сегрегация адсорбированных молекул ПАОВ и они блокируют часть поверхности θ , а электрохимическая реакция протекает лишь на свободной части поверхности, доля которой равна $1 - \theta$).

В работе [6] для функции $f(\theta)$ предложено выражение $f = (1 - \theta)^b$, однако параметру b не было дано четкого физического смысла. В работе [7] функция $f(\theta)$ аппроксимировалась выражением вида $f = \exp(-\Delta U/RT)$, где величина ΔU связана с дополнительной энергией активации в присутствии ПАВ (потенциальный барьер, обусловливающий затрудненное проникновение частиц реагента в плотный слой).

В связи с весьма заметным влиянием поверхностно-активных галогенидов-ионов на реакцию выделения водорода авторы работы [8] предположили, что влияние адсорбирующихся анионов не связано с изменением ψ_1 -потенциала (иначе говоря, с ψ_1 -эффектом), а обусловлено уменьшением коэффициента активности активированного комплекса.

Однако, как показано в работах [9, 10], если такая трактовка верна, то на поверхности электрода будут адсорбироваться и накапливаться ионы водорода. В экспериментах же этого не наблюдается. Для уст-

ранения указанного противоречия было предложено [9] ввести в уравнение замедленного разряда коэффициент l ($l \ll 1$):

$$i = \text{const.} \cdot \frac{f_{\text{Ox}} c_{\text{Ox}}}{f_{\neq}} l \cdot \exp \left\{ - \frac{(\alpha n - z_0) F \psi_1 + \alpha n F \varphi_0}{RT} \right\}. \quad (2)$$

Этот коэффициент характеризует степень затрудненности переноса иона из объема раствора в поверхностный слой с существенно меньшей диэлектрической проницаемостью. В уравнении (2) величины f_{Ox} и f_{\neq} представляют собой коэффициенты активности разряжающейся частицы в исходном состоянии в объеме раствора и в переходном комплексе, c_{Ox} — объемная концентрация реагента.

Введение коэффициента $l \ll 1$ означает, что в плотный слой, откуда происходит разряд, проникает только малая часть ионов водорода, потенциал внешней плоскости Гельмгольца изменяется мало и, следовательно, заметной адсорбции этих ионов не происходит. Количественная трактовка коэффициента l дана в работах [11, 12]. Так, согласно [12], для коэффициента l можно записать выражение $l = l_0 \exp(-k_b \theta - 2a\tilde{\gamma}\theta)$, где k_b — коэффициент, характеризующий уменьшение диэлектрической проницаемости в плотном слое при введении в раствор ПАВ; $\tilde{\gamma}$ — коэффициент, корректирующий эффект взаимного притяжения частиц реагента в плотном слое. Вопрос о влиянии специфически адсорбирующихся ионов на кинетику переноса электрона неоднократно обсуждался в литературе. В работе [13], посвященной изучению влияния специфически адсорбированных электрохимически неактивных анионов на кинетику электродных процессов, принималось, что справедливо уравнение Фрумкина, в котором ψ_1 -потенциал может быть отождествлен с потенциалом в плоскости внутри плотной части двойного слоя, где находится активированный комплекс. Заряд специфически адсорбированных ионов авторы работы [13] считали непрерывно распределенным по внутренней плоскости Гельмгольца. В работе [14] учтена дискретная природа специфически адсорбированного заряда, а ψ_1 -потенциал отождествлен с микропотенциалом в месте локализации центра активированного комплекса.

Эффектам дискретности заряда в кинетике электродных процессов посвящена работа [15], где приведен вывод зависимости $\lg(k_{q_1}/k_0)$ от q_1 (здесь k_{q_1} — константа скорости переноса заряда при плотности специфически адсорбированных ионов q_1 , k_0 — константа скорости при $q_1=0$). Вывод аналогичен выводу уравнения замедленного разряда с поправкой на двойной слой. Как считают авторы [15], плоскость, в которой находятся центры ионов-реагентов, совпадает с внутренней плоскостью Гельмгольца, а эффект дискретности заряда учитывается как при вычислении коэффициента активности иона-реагента, так и при расчете свободной энергии активации. Отметим, что во всех рассмотренных работах зависимость $\lg(k_{q_1}/k_0)$ от q_1 носит линейный характер, в то время как экспериментальные данные, по крайней мере для разряда иона водорода в присутствии иодид-ионов, приводят к зависимости, существенно отличающейся от линейной, особенно при больших значениях q_1 .

Для более детального объяснения наблюдаемого на опыте эффекта сильного понижения перенапряжения водорода в присутствии специфически адсорбированных галогенид-ионов в рамках статистической термодинамики была развита теория [16—18], основанная на представлении об образовании ассоциатов, или ионных пар, включающих ионы-реагенты и адсорбированные неактивные частицы. Предсказываемый в этих работах эффект ускорения электродных процессов за счет ассоциации реагентов с инертными ионами находится в качественном согласии с имеющимися экспериментальными данными [19—23].

Большой практический и теоретический интерес представляет изучение эффектов, связанных с изменением скорости электрохимической реакции при введении в раствор органического вещества, способного адсорбироваться на поверхности электрода. В этой области выполнено

множество исследований, преимущественно экспериментального характера. Результаты этих работ обсуждены в большом количестве монографий и обзоров [24—32]. Теоретическим аспектам влияния ПАОВ на электрохимическую кинетику посвящены обзоры [33—36]. В работе [37] получена формула для плотности тока i

$$i = \text{const} \cdot \bar{\Phi}(\Gamma) \cdot \exp \left\{ -\frac{\alpha n F \Phi_0}{RT} + \bar{\gamma} (\varphi_0 - \varphi_m)^2 \right\} \quad (3)$$

которая учитывает стадию адсорбции органического деполяризатора. В формуле (3) величины $\bar{\gamma}$ и φ_m представляют собой эмпирические константы, $\bar{\Phi}(\Gamma)$ — известная функция гиббсовской адсорбции (Γ) поверхности-активного вещества. Влияние природы и степени заполнения электрохимически неактивного органического адсорбата на кинетику электродного процесса исследовано в работе [38].

Состояние теории в 1977 г. и предложенные к этому времени в литературе механизмы влияния ПАОВ на кинетику электродных процессов достаточно полно рассмотрены в обзоре [35]. Поэтому мы здесь кратко обсудим только теории, получившие за последнее время наибольшее распространение.

При построении теории влияния ПАОВ на кинетику электродных процессов авторы работ [32, 38] считали, что поверхность электрода вследствие различных условий протекания реакции на участках, занятых адсорбатом, и свободных от него, становится неоднородной по отношению к электрохимическому процессу. В предположении, что скорость электродного процесса на поверхности, занятой адсорбатом, не зависит от θ , выражение для константы скорости k записывается в виде $k = k_0(1-\theta) + k_1\theta$, где k_0 и k_1 — константы скорости процесса на участках, формально свободных и занятых адсорбатом соответственно. Основываясь на теории абсолютных скоростей реакций, авторы работ [32, 38] по существу постулировали различную зависимость величин k_0 и k_1 от θ . В частности, в области $\theta < 0,9$ при условиях неизменности состава раствора, местоположения центров активированных комплексов и механизма замедленного разряда для k предложено использовать следующее выражение:

$$k = k_0(1-\theta) \cdot \exp(-s_1\theta - s_2\theta^2) \quad (4)$$

где параметры s_1 и s_2 характеризуют электростатическое, ориентационное и дисперсионное взаимодействия в адсорбционном слое, а параметр σ учитывает зависимость энергии взаимодействия от расстояния между адсорбированными частицами.

Несколько иной подход к проблеме влияния ПАОВ на кинетику электрохимических процессов предложен в работах [5, 35]. Авторы этих работ также исходили из теории абсолютных скоростей реакций, но сделали ряд дополнительных предположений. В частности, в выражение для константы скорости они ввели, в соответствии с работами [9, 10], коэффициент $l \ll 1$, который учитывает затрудненность стадии переноса иона из объема раствора в структурированный поверхностный слой, состоящий из молекул растворителя и ПАОВ. Кроме того, вводится дополнительный параметр r , равный числу молекул растворителя, которые вытесняются с поверхности электрода активированным комплексом. В предположении о том, что ψ -потенциал и свободная энергия, связанная с изменением диэлектрической постоянной в поверхностном слое, линейно зависят от θ , получено следующее уравнение:

$$k = k_0(1-\theta)^r \exp(-s\theta) \quad (5)$$

Коэффициент s характеризует свойства поверхностного слоя и учитывает возможность специфического взаимодействия между активированным комплексом и молекулами адсорбата, причем он может принимать как положительные, так и отрицательные значения. Аналогичное уравнение получено в работе [39]. Отметим еще рассмотрение проблемы влияния ПАОВ на кинетику электродных процессов в рамках термоди-

намики поверхностных фаз, проведенное в работе [40], где также получены уравнения типа (5) и проанализированы различные случаи.

Общий недостаток большинства имеющихся в литературе работ по обсуждаемой здесь проблеме состоит, по нашему мнению, в отсутствии достаточно убедительного теоретического обоснования исходных соотношений, которые положены в основу расчета скорости электродных реакций в присутствии ПАВ. Используемые для конкретных расчетов полуэмпирические или чисто феноменологические уравнения часто являются спорными, а по ряду аспектов и просто неудовлетворительными.

В настоящем обзоре основное внимание уделено анализу теоретических работ, в которых делаются попытки более корректного подхода к количественному рассмотрению электрохимических процессов, осложненных адсорбционными явлениями на границе раздела металл — раствор электролита. При оценке значимости этих работ и степени их соответствия реальным электрохимическим системам мы будем исходить из того принципиального факта, что в основе любой адекватной теории должен лежать корректный статистический анализ перехода от элементарного акта переноса заряда через границу раздела металл — раствор к результирующей скорости электрохимического процесса. Действительно, с физической точки зрения принципиально важным является то обстоятельство, что в соответствии с принципом Франка — Кондона электронный переход происходит при фиксированных значениях координат «тяжелых» частиц (ионов, молекул) в системе. В отсутствие специфической адсорбции этот переход осуществляется при фиксированном расположении ионов или диполей в двойном электрическом слое и в растворе. При наличии же специфически адсорбированных ионов или диполей указанный переход происходит при фиксированных положениях и всех остальных тяжелых частиц. Вместе с тем очевидно, что скорость суммарного гетерогенного процесса — величина, усредненная по различным конфигурациям всех тяжелых частиц в системе, т. е. локальная вероятность перехода электрона должна быть усреднена по соответствующей функции распределения всех «тяжелых» частиц в системе.

Другая задача, непосредственно связанная с предыдущей, состоит в учете эффектов дискретности ионного или дипольного зарядов в системе, включая частицы, специфически адсорбированные на границе раздела металл — раствор. Дело в том, что локальное электрическое поле, действующее на дискретные частицы (ионы, диполи) вблизи межфазной границы, вследствие поляризации границы этими частицами отличается от среднего поля, описываемого уравнениями Максвелла с непрерывным распределением дипольных моментов или свободных зарядов. Характерные времена релаксации сил «собственного электростатического изображения», т. е. времена перераспределения связанных зарядов растворителя на межфазной поверхности (из-за поляризации этой поверхности частицами, находящимися в растворе), имеют порядок 10^{-14} — 10^{-15} с. Характерные же времена протекания многих типов электрохимических реакций сравнимы по порядку величины с временами флюктуационной переориентации дипольных молекул растворителя в сольватных оболочках ион-реагентов ($\approx 10^{-11}$ с), т. е. на несколько порядков превышают времена релаксации сил «собственного электростатического изображения». Поэтому дискретная природа заряженных частиц и дипольных молекул, адсорбированных на границе раздела, должна сказываться на вероятности элементарного акта электрохимических процессов. Далее, поскольку величина электрического поля, создаваемого силами «собственного электростатического изображения», существенно зависит от состояния поляризации растворителя вблизи электрода, то при количественном рассмотрении влияния двойного электрического слоя и эффектов дискретности заряда на скорость электродных процессов важную роль должно играть также и физически адекватное описание пространственной неоднородности и дисперсии диэлектрических характеристик растворителя в приэлектродном слое.

II. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА СКОРОСТЬ СТАДИИ РАЗРЯДА

1. Физические предпосылки теории

Как уже отмечалось выше, адсорбция органических веществ оказывает существенное влияние на скорость переноса заряда. Это влияние обусловлено рядом факторов, благодаря которым в присутствии органических веществ изменяются концентрация реагирующих частиц в поверхностном слое и энергия активации электродного процесса. Так, например, если адсорбированные молекулы органического вещества равномерно распределены по поверхности электрода и степень заполнения ими поверхности равна θ , то вероятность входления реагирующих частиц в адсорбционный слой без учета всех прочих факторов составит долю $1-\theta$ от вероятности их входления в адсорбционный слой в растворе в отсутствие добавки органического вещества. В этих условиях множитель $1-\theta$ можно связать с изменением конфигурационной энтропии активации $\Delta\Delta S^*$:

$$1-\theta = \exp(\Delta\Delta S^*/R)$$

Взаимодействие реагирующей частицы с молекулами ПАОВ и растворителя как правило, неодинаково. Различие в энергиях этих взаимодействий является дополнительной (энергетической) причиной изменения поверхностной концентрации реагирующих частиц в присутствии ПАОВ. Замена части молекул растворителя молекулами ПАОВ вблизи реагирующей частицы приводит также к изменению энергии реорганизации среды, что, в свою очередь, вызывает изменение энергии активации элементарного акта разряда. Наконец, адсорбция органического вещества на электроде вызывает изменение распределения электрического поля двойного слоя. Иначе говоря, в присутствии ПАОВ происходит изменение ψ -потенциала в месте локализации активированного комплекса. Как следует из теории замедленного разряда, изменение ψ -потенциала оказывает влияние на скорость электродного процесса и за счет изменения поверхностной концентрации реагирующих частиц (если они заряжены), и за счет изменения энергии активации (в любом случае).

В настоящее время в литературе имеется значительное число работ по электрохимии, авторы которых при теоретическом рассмотрении вопросов ингибирования электродных реакций добавками ПАОВ учитывают либо отдельные из указанных факторов, либо то или иное их сочетание, внося соответствующие поправки в конечное уравнение теории замедленного разряда.

Так, получены следующие уравнения, отражающие зависимость от θ отношения $i_\theta/i_{\theta=0}$, где i_θ и $i_{\theta=0}$ — плотности тока стадии разряда соответственно при степенях заполнения поверхности ПАОВ, равных θ и $\theta=0$:

$$i_\theta/i_{\theta=0} = 1-\theta \quad [3-4]$$

$$i_\theta/i_{\theta=0} = (1-\theta) \exp(-s\theta) \quad [5]$$

$$i_\theta/i_{\theta=0} = (1-\theta) \exp(-s_1\theta - s_2\theta^2) \quad [38]$$

$$i_\theta/i_{\theta=0} = (1-\theta)^r \quad [6]$$

$$i_\theta/i_{\theta=0} = (1-\theta)^r \exp(-s\theta) \quad [35]$$

Входящие в эти уравнения параметры ингибирования s , s_1 , s_2 , σ и r в работах разных авторов нередко имеют различный физический смысл в зависимости от принятой модели и от допущений, сделанных при выводе уравнения. Чтобы избежать указанной неоднозначности, мы воспользуемся иным, более корректным способом вывода основного уравнения ингибирования, который не требует введения поправок в конечное уравнение теории замедленного разряда и учитывает совместную адсорбцию реагирующих веществ и молекул ПАОВ.

2. Вывод основного уравнения ингибиования

Предположим, что на электроде протекает реакция восстановления Ox до Red



скорость которой лимитируется стадией разряда. Поскольку плотность тока i определяется скоростью v процесса (6), то в соответствии с законом Фарадея имеем:

$$i = nvF \quad (7)$$

Величину v в соответствии с теорией абсолютных скоростей реакций представим в виде:

$$v = (kT/h)\kappa c_{\neq} \quad (8)$$

Здесь k — константа Больцмана, h — постоянная Планка, κ — трансмиссионный коэффициент и c_{\neq} — концентрация активированного комплекса. Чтобы использовать уравнение (8) для реальной электрохимической системы, в которой протекает реакция (6), умножим числитель и знаменатель на коэффициент активности активированного комплекса, γ_{\neq} , и на активность вещества Ox в адсорбированном состоянии, $a_{\text{Ox}}^{(\text{ад})}$. Подставляя результат в формулу (7) и учитывая, что $c_{\neq}\gamma_{\neq} = a_{\neq}$, получаем:

$$i = nF\kappa \frac{kT}{h} \cdot \frac{a_{\text{Ox}}^{(\text{ад})}}{\gamma_{\neq}} \cdot \frac{a_{\neq}}{a_{\text{Ox}}^{(\text{ад})}} \quad (9)$$

Теория абсолютных скоростей реакций предполагает наличие равновесия между исходным состоянием системы (вещество Ox в адсорбированном состоянии и n электронов в металле) и активированным комплексом. Условием этого равновесия является соотношение (10)

$$\bar{\mu}_0^{(\text{ад})} + n\bar{\mu}_e^{(\text{м})} = \bar{\mu}_{\neq}^{(\text{ад})} \quad (10)$$

связывающее электрохимические потенциалы его участников. Поскольку активность электронов в данном металле постоянна, т. е.:

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_e^{(\text{м})} &= \bar{\mu}_e^{0(\text{м})} \\ \bar{\mu}_{\text{Ox}}^{(\text{ад})} &= \bar{\mu}_{\text{Ox}}^{0(\text{ад})} + RT \ln a_{\text{Ox}}^{(\text{ад})} \\ \bar{\mu}_{\neq}^{(\text{ад})} &= \bar{\mu}_{\neq}^{0(\text{ад})} + RT \ln a_{\neq} \end{aligned}$$

то условие равновесия (10) можно переписать в виде:

$$-\Delta\bar{G}_{\neq}^0 = \bar{\mu}_{\text{Ox}}^{0(\text{ад})} + \bar{\mu}_e^{0(\text{м})} - \bar{\mu}_{\neq}^{0(\text{ад})} = RT \ln [a_{\neq}/a_{\text{Ox}}^{(\text{ад})}] \quad (11)$$

где $\bar{\mu}_j^0$ — стандартные электрохимические потенциалы различных компонентов j , $\Delta\bar{G}_{\neq}^0$ — стандартная свободная электрохимическая энергия активации процесса (6). Подставляя отношение $a_{\neq}/a_{\text{Ox}}^{(\text{ад})}$ из (11) в (9), находим:

$$i = nF\kappa \frac{kT}{h} \frac{a_{\text{Ox}}^{(\text{ад})}}{\gamma_{\neq}} \exp\left(-\frac{\Delta\bar{G}_{\neq}^0}{RT}\right) \quad (12)$$

Уравнение (12) обычно используется в качестве исходного для вывода основных соотношений теории замедленного разряда. Однако у различных авторов нет единой точки зрения на то, содержит ли энергия активации $\Delta\bar{G}_{\neq}^0$ электрическую составляющую или она определяется только химической энергией активации. Как показано нами выше, величина $\Delta\bar{G}_{\neq}^0$ содержит как химическую, так и электрическую составляющие.

Чтобы воспользоваться уравнением (12), необходимо получить явные выражения для величин $\Delta\bar{G}_{\neq}^0$, $a_{\text{Ox}}^{(\text{ад})}$ и γ_{\neq} . Для расчета величины $\Delta\bar{G}_{\neq}^0$ рассмотрим схематическую диаграмму, изображающую зависимость свободной стандартной электрохимической энергии системы от

пути реакции (рис. 1). Условно этот путь, соответствующий движению вдоль оси абсцисс, изображает последовательность состояний, через которые проходит реакционная система в ходе реакции, описываемой уравнением (12).

Исходное состояние I отвечает компоненту Ox в объеме раствора и n электронам в металле; состояние II — компоненту Ox в адсорбционном слое и n электронам в металле; состояние \neq представляет собой активированный комплекс (в адсорбционном слое); состояние III соответствует адсорбированному на электроде компоненту Red , а конечное состояние IV — этому же компоненту в объеме раствора. Предполагается, что переход всех n электронов происходит в одном элементарном акте.

Как видно из рис. 1, $\Delta\bar{G}^0_{\neq} = \bar{G}^0_{\neq} - \bar{G}^0_{II}$. С другой стороны, в соответствии с принципом Бренстеда, которому в настоящее время можно дать несколько различных физических истолкований, стандартная свободная электрохимическая энергия активации равна:

$$\Delta\bar{G}^0_{\neq} = \Delta\bar{G}^0_{0\neq} + \alpha(\bar{G}^0_{III} - \bar{G}^0_{II}) \quad (13)$$

где α — коэффициент переноса ($0 \leq \alpha \leq 1$), а константа $\Delta\bar{G}^0_{0\neq}$ отвечает свободной стандартной энергии активации при условии $\bar{G}^0_{II} = \bar{G}^0_{III}$ (см. рис. 1).

Анализ величин, входящих в правую часть уравнения (13), показывает, что окончательное выражение для $\Delta\bar{G}^0_{\neq}$ можно привести к виду

$$\Delta\bar{G}^0_{\neq} = \Delta\bar{G}^0_{0\neq} + \alpha [g_{\text{Ox}} - g_{\text{Red}} - nF\psi_1 + nF(\phi_0 - \phi_0^0)] \quad (14)$$

где g_{Ox} и g_{Red} — стандартные энергии специфической адсорбции частиц Ox и Red (при положительной адсорбции $g_{\text{Ox}} > 0$ и $g_{\text{Red}} > 0$); ϕ_0^0 — стандартный электродный потенциал, отвечающий реакции (6). Поскольку стандартные величины $\Delta\bar{G}^0_{0\neq}$, g_{Ox} , g_{Red} и ϕ_0^0 не зависят от наличия в системе ПАОВ, то при заданном потенциале электрода ($\phi_0 = \text{const}$) зависимость $\Delta\bar{G}^0_{\neq}$ от θ обусловлена только изменением распределения электрического поля в двойном слое и проявляется через соответствующее изменение ψ_1 -потенциала.

Для нахождения входящих в уравнение (12) величин $a_0^{(\text{ад})}$ и γ_{\neq} предполагают, что адсорбция каждого из компонентов раствора j (за исключением молекул растворителя) описывается изотермами вида:

$$B_j a_j = \frac{\theta_j}{r_j \left(1 - \sum_k \theta_k\right)^{r_j}} \exp \left\{ -r_j \sum_k A_{jk} \theta_k + \frac{z_j F \psi_1}{RT} \right\} \quad (15)$$

Здесь B_j — зависящая от потенциала константа адсорбционного равновесия; r_j — коэффициент вытеснения компонентом j растворителя (воды); A_{jk} — константа межмолекулярного взаимодействия между компонентами j и k ; z_j — зарядовое число компонента j (с учетом знака).

Уравнение (15) представляет собой обобщенную изотерму, которая описывает совместную адсорбцию как заряженных, так и нейтральных частиц в пределах одного общего адсорбционного слоя.

Как показано в недавно вышедшей книге [76], из уравнения (15) следует, что

$$a_{\text{Ox}}^{(\text{ад})} = a_{\text{Ox}} \exp \left(\frac{g_{\text{Ox}} - z_{\text{Ox}} F \psi_1}{RT} \right) \quad (16)$$

а в условиях, когда Ox представляет собой слабо адсорбирующийся не-

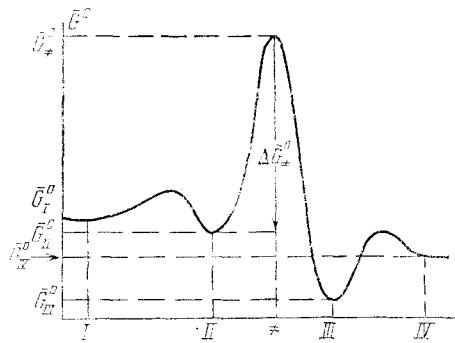


Рис. 1. Диаграмма, изображающая зависимость свободной стандартной электрохимической энергии системы \bar{G}^0 от пути реакции

органический ион и в растворе, помимо ПАОВ, нет других поверхностно-активных компонентов, получим:

$$\gamma_{\neq} = [(1-\theta)^r \exp(rA\theta)]^{-1} \quad (17)$$

Здесь a_{Ox} — объемная активность вещества Ox ; $r=r_{\neq}$ — коэффициент вытеснения растворителя активированным комплексом, θ — степень заполнения поверхности ПАОВ, A — константа межмолекулярного взаимодействия между активированным комплексом и молекулами ПАОВ.

Подставляя уравнения (14), (16) и (17) в уравнение (12), находим выражение для тока разряда реакции (6) в присутствии ПАОВ:

$$i_0 = nFk_s^0 \cdot \exp \left\{ \frac{(1-\alpha)g_{\text{Ox}} + \alpha g_{\text{Red}} + (\alpha n - z_{\text{Ox}})F\psi_{1(\theta)}}{RT} \right\} \times \\ \times a_{\text{Ox}} \cdot \exp \left[- \frac{\alpha n F (\varphi_0 - \varphi_0^0)}{RT} \right] \cdot (1-\theta)^r \exp(rA\theta) \quad (18)$$

где $k_s^0 = (nkT/h) \cdot \exp(-\Delta\bar{G}_{0\neq}^0/RT)$ — абсолютная гетерогенная константа скорости электрохимической реакции.

Если при добавлении ПАОВ не меняется объемная активность реагирующего вещества ($a_{\text{Ox}}=\text{const}$) и не изменяется механизм электродного процесса ($k_s^0=\text{const}$ и $\alpha=\text{const}$), то из уравнения (18) следует:

$$i_{\theta=0} = nFk_s^0 a_{\text{Ox}} \cdot \exp \left\{ \frac{(1-\alpha)g_{\text{Ox}} + \alpha g_{\text{Red}} + (\alpha n - z_{\text{Ox}})F\psi_{1(\theta=0)} - \alpha n F (\varphi_0 - \varphi_0^0)}{RT} \right\} \quad (19)$$

Поэтому при заданном $\varphi_0=\text{const}$ получается выражение:

$$\frac{i_0}{i_{\theta=0}} = (1-\theta)^r \exp \left\{ \frac{(\alpha n - z_{\text{Ox}})F [\psi_{1(\theta)} - \psi_{1(\theta=0)}]}{RT} + rA\theta \right\} \quad (20)$$

Величину ψ_1 -потенциала удобно разбить на два слагаемых:

$$\psi_1 = \psi_0 + \psi_a \quad (21)$$

где ψ_0 — потенциал внешней плоскости Гельмгольца, который можно рассчитать по уравнению теории Гуи — Чапмена, зная экспериментально установленную зависимость заряда электрода q от θ . Для величины ψ_a в первом приближении постулируется линейная зависимость от θ :

$$\psi_{a(\theta)} = \psi_{a(\theta=0)} - k' \theta \quad (22)$$

где k' — константа, определяемая расположением активированного комплекса в плотном слое и диэлектрическими свойствами последнего.

С учетом соотношений (21) и (22) уравнение (20) можно преобразовать к виду:

$$\frac{i_0 \cdot \exp[-(\alpha n - z_{\text{Ox}})F\psi_{0(\theta)}/RT]}{i_{\theta=0} \cdot \exp[-(\alpha n - z_{\text{Ox}})F\psi_{0(\theta=0)}/RT]} = (1-\theta)^r \exp(-s\theta) \quad (23)$$

где s — параметр ингибиования, равный

$$s = k' (\alpha n - z_{\text{Ox}}) F / RT - rA$$

Параметр s отражает как электростатическое, так и «химическое» взаимодействие активированного комплекса с адсорбционным слоем. Другой параметр ингибиования, r , связан с изменением конфигурационной энтропии активации ΔS^{\neq} :

$$r \ln(1-\theta) = \Delta(\Delta S^{\neq}/R)$$

Таким образом, пересмотр вывода основного уравнения теории замедленного разряда в условиях адсорбции ПАОВ приводит к уравнению (23), правая часть которого имеет вид, предложенный в [35]. Однако в левую часть, как показано нами, должны входить не обычные величины токов разряда, i_0 и $i_{\theta=0}$, а соответствующие значения с поправкой на из-

менение в присутствии ПАОВ потенциала внешней плоскости Гельмгольца. Эта поправка легко вводится с помощью уравнения теории Гуи-Чапмена по известной из опыта зависимости q от θ . Так, например, в случае раствора, содержащего избыток поверхностно-неактивного 1,1-валентного электролита с концентрацией $c_{\text{ад}}$, имеем

$$\psi_0 = (2RT/F) \operatorname{arcsinh} [q/(8\epsilon_0\epsilon RT c_{\text{ад}})^{1/2}]$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума и ϵ — диэлектрическая постоянная растворителя.

III. ЛОКАЛИЗОВАННАЯ АДСОРБЦИЯ ИОНОВ И ДИПОЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ

В данной главе обсуждается статистико-механическая теория необратимых электрохимических процессов, осложненных локализованной адсорбцией неактивных ионов и молекул. Центральной проблемой при разработке статистико-механической теории, описывающей влияние ПАВ на кинетику электрохимических процессов, является создание адекватного подхода к статистическому усреднению вероятности элементарного акта электронного перехода по всему ансамблю «тяжелых» частиц в системе. Основы такого подхода заложены в работах [41, 42], посвященных учету влияния локального электрического поля двойного слоя в формулах для статистического усреднения вероятности элементарного акта. В частности, показано, что задача о нахождении статистически усредненной плотности тока, генерируемого в элементарном акте электрохимического процесса, может быть удовлетворительно решена только в двух случаях, а именно: 1) когда электрохимический процесс не нарушает статистического равновесия ни по реагентам, ни по ионам неактивного электролита и 2) когда равновесие по реагирующим частицам отсутствует, но реакция протекает в присутствии избытка электрохимически индифферентного электролита. Последний при этом должен быть распределен в пространстве квазиравновесно в том смысле, что его локальная концентрация в каждый фиксированный момент времени должна описываться формулой Больцмана, причем величина поля определяется мгновенным (не обязательно равновесным) значением потенциала электрода.

Распространение методики этих работ на системы со специфической адсорбцией ионных и дипольных компонентов раствора, в том числе с адсорбцией частиц-реагентов, позволило наметить пути создания количественной теории электрохимической кинетики в присутствии ПАВ [43—57, 60, 63, 71]. Эта теория единным образом учитывает межчастичное взаимодействие в адсорбционном слое и влияние тонкой структуры двойного электрического слоя, влияние дискретности адсорбированного ионного или дипольного зарядов и др. на усредненные кинетические характеристики процесса.

Для иллюстрации сущности настоящей теории рассмотрим необратимую электрохимическую реакцию одноэлектронного переноса (6) при $n=1$, т. е. реакцию $\text{Ox}_z + e \rightarrow \text{Red}_{z-1}$, где индексы z и $z-1$ у Ox и Red означают зарядности соответствующих ионов¹. Ниже при этом предполагается, что данная реакция протекает в условиях, когда в пределах слоя Гельмгольца или, точнее, реакционного слоя ($-\beta \leq x \leq y$ и $\delta = \beta + \gamma$, где δ — толщина этого слоя) на расстоянии β от поверхности электрода находятся центры специфически адсорбированных электрохимически неактивных ионов.

Пусть положения центров адсорбированных ионов характеризуются координатами r_1, \dots, r_m (в общем случае под r_k следует понимать также все другие степени свободы частиц, так что, например для дипольных молекул, сюда включаются ориентационные и другие степени свободы

¹ Здесь и далее в целях единообразия индексации так записывается реакция, которая в работах [43—57] и последующих представлена в виде $\text{A}^z + e \rightarrow \text{B}^{z-1}$, т. е. всюду далее пишем $\text{Ox} = \text{Ox}_z$ вместо A^z и $\text{Red} = \text{Red}_{z-1}$ вместо B^{z-1} .

данных частиц). Положения всех остальных частиц раствора, включая ионы-реагенты, будем обозначать $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n$.

Согласно общим принципам теории кинетики гетерогенных процессов, вероятность W элементарного акта межфазного электронного перехода представляет собой экспоненциальную функцию энергии активации процесса E_a :

$$W(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m) = \bar{O}_x(\mathbf{R}_1) \cdot \exp(-E_a/kT) \quad (24)$$

где $\bar{O}_x(\mathbf{R}_1)$ — функция, включающая в себя трансмиссионный коэффициент для данного процесса. Сомножитель $\bar{O}_x = \bar{O}_{x_2}$, здесь специально выделяется, поскольку рассматривается вероятность электронного перехода на ион $Ox = Ox_2$, расположенный в точке \mathbf{R}_1 , и этот сомножитель содержит наиболее сильную зависимость W от \mathbf{R}_1 . Зависимость же E_a от теплового эффекта реакции ΔI может быть описана либо строго квантовомеханически [58, 59], либо с применением соотношения Бренстеда. В общем случае соотношение Бренстеда носит нелинейный характер $E_a = E_a(\Delta I)$, однако при этом часто выполняется линейная связь между E_a и ΔI , т. е. $E_a = E_a^{(0)} + \alpha \cdot \Delta I$, где α — коэффициент переноса.

Из ΔI целесообразно выделить величину ΔI_0 , определяемую соотношением

$$\Delta I_0(\varphi_0, \mathbf{R}_1) = E_{Ox} - E_m + E_{Red}^{(сольв)} - E_{Ox}^{(сольв)} + e\varphi_0 + U_{Red}^{(и3)}(\mathbf{R}_1) - U_{Ox}^{(и3)}(\mathbf{R}_1) \quad (25)$$

и учитывающую собственно стадию перехода электрона с энергетического уровня E_m в металле на уровень E_{Ox} в ионе $Ox = Ox_2$. Тогда полная величина теплового эффекта реакции запишется в виде

$$\begin{aligned} \Delta I(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_M) = & \Delta I_0(\varphi_0, \mathbf{R}_1) + \\ & + [V_{Red}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) - V_{Ox}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)] + \\ & + [\Omega_{Red}(\mathbf{R}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_M) - \Omega_{Ox}(\mathbf{R}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_M)] \end{aligned} \quad (26)$$

В формулах (25), (26) величины $E_{Red}^{(сольв)}$ и $E_{Ox}^{(сольв)}$ — энергии сольватации ионов Red и Ox, φ_0 — потенциал электрода (относительно объема раствора он может быть принят равным нулю), $U_{Red}^{(и3)}$ и $U_{Ox}^{(и3)}$ — энергии взаимодействия ионов Red и Ox с «электростатическими изображениями» этих ионов в металле и растворе электролита, V_{Red} и V_{Ox} — энергии взаимодействия ионов Red и Ox с адсорбирующими ионами и «электростатическими изображениями» последних в металле и растворе.

Вероятность элементарного акта W связана с плотностью тока i , протекающего через систему, соотношением

$$i = e[\text{Ox}]f\langle W \rangle \quad (27)$$

где $[\text{Ox}]$ — полное число ионов-реагентов в растворе, $f = f(\theta)$ — фактор, учитывающий «эффективную площадь» поверхности электрода, на которой может протекать реакция. Угловые скобки означают операцию статистического усреднения величины W по всей системе «тяжелых» частиц, присутствующих в растворе, включая специфически адсорбированные частицы. Для общего случая произвольной нелинейной зависимости E_a от ΔI величину $\langle W \rangle$ удобно представлять [50] в виде интеграла по контуру в комплексной плоскости, который в ряде случаев эффективно вычисляется методом перевала.

Подчеркнем, что усреднение величины W существенно зависит от вида функции распределения D_{N+m} всех $N+M$ «тяжелых» частиц в системе. При малой концентрации реагирующих ионов функцию D_{N+m} можно записать в виде $D_{N+m} = \Phi_z(\mathbf{R}_1) \cdot D_{N-1, m}$, где $\Phi_z(\mathbf{R}_1)$ — одночастичная функция распределения ионов Ox_2 , а $D_{N-1, m}$ — функция распределения всех других частиц при условии, что реагирующий ион Ox_2 находится в точке \mathbf{R}_1 . В свою очередь вид функции $D_{N-1, m}$ зависит от характера адсорбции. При этом в принципе возможны три следующие физические ситуации [50]: (а) в течение характерного времени электрохимической реакции адсорбированные ионы остаются в местах своей локализации на поверхности электрода, т. е. играют роль источников дополнительного

внешнего поля; (б) адсорбция является обратимой, причем за характерные времена электрохимической реакции успевает устанавливаться равновесие между адсорбированными ионами и ионами в объеме раствора; (в) за характерные времена электрохимического процесса адсорбированные ионы не успевают обмениваться с ионами в объеме раствора.

Ниже приводятся результаты для случая (а). В этом случае имеем

$$\langle W \rangle = \int W(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_M) D_{N+M}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_M) \times \times d\mathbf{R}_1 \dots d\mathbf{R}_N \quad (28)$$

и окончательный результат может быть представлен в виде

$$i = i_{z-\alpha}(\varphi_0, \theta) \cdot f(\theta) \cdot \exp\{-\Omega_{z-\alpha}(\theta)/kT\} \quad (29)$$

$$i_{z-\alpha}(\varphi_0, \theta) = \text{const} \cdot \exp\left\{-\frac{E_a^{(0)} + \alpha e \varphi_0}{kT}\right\} \cdot \exp\left(\frac{\Delta U^{(*)} + F_z - F_{z-\alpha}}{kT}\right) \cdot \Phi_{z-\alpha}(x_0) \quad (30)$$

$$\Omega_{z-\alpha}(\theta) = \frac{e^2 z_0 (z - \alpha)}{\epsilon_{\text{пл}}} \sum_{(m,n)} \int_0^\infty \chi(\lambda) \cdot \exp(-\lambda x_0) \cdot J_0(\lambda R_{mn}) d\lambda \quad (31)$$

где z_0 — зарядность адсорбированного иона, $\epsilon_{\text{пл}}$ — эффективная диэлектрическая проницаемость реакционной области, $J_0(x)$ — функция Бесселя первого рода нулевого порядка, R_{mn} — расстояние от центра иона Ох (в плоскости адсорбции) до произвольного иона, имеющего координаты (ξ_{mn}, r_{mn}) в этой плоскости, $\chi(\lambda)$ — определенная функция переменной интегрирования λ ; суммирование ведется по всей системе адсорбированных ионов. Плоскость $x = x_0$ соответствует расстоянию наиболее вероятного места разряда ионов от электрода, величина $\Delta U^{(*)}$ есть комбинация из величин $U_{\text{Ox}}^{(\text{из})}$ и $U_{\text{Red}}^{(\text{из})}$ в точке x_0 . Величины F_z и $F_{z-\alpha}$ представляют собой парциальные свободные энергии системы ионов, находящихся в растворе, за вычетом энергии взаимодействия иона, имеющего заряд $e z$ или $e(z-\alpha)$, соответственно с «собственным электростатическим изображением» в металле и растворе, $\Phi_{z-\alpha}(x_0)$ — унарная функция распределения ионов; $\Omega_{z-\alpha}(\theta)$ — энергия взаимодействия разряжающегося иона со всеми адсорбированными ионами (и их «электростатическими изображениями» в металле и растворе), которая вычисляется для переходного состояния разряжающегося иона, характеризуемого «эффективным зарядом» $e(z-\alpha)$. В условиях локализованной адсорбции ионов необходимо рассмотреть в принципе как регулярное распределение центров их адсорбции (например модель ионной решетки), так и случайное распределение центров адсорбции. Отметим еще, что в целом ряде случаев расчеты $\Omega_{z-\alpha}$ упрощаются, если использовать так называемую «модель вырезанного диска» [77] и заменить суммирование, например в (31), интегрированием по следующей схеме:

$$\sum_{m,n} J_0(\lambda R_{mn}) \rightarrow 2\pi \Gamma_\infty \theta \int_{r_0}^\infty \rho J_0(\lambda \rho) d\rho \quad (32)$$

где r_0 — радиус вырезанного диска, зависящий от степени заполнения θ , а Γ_∞ — предельное заполнение адсорбционного слоя. Эта модель является, естественно, определенным приближением к реальной ситуации.

Конкретный расчет на основе изложенной выше методики, выполненный в [46, 47], при условии справедливости выполнения линейного соотношения между E_a и ΔI приводит к следующему выражению для скорости электрохимического процесса:

$$i = \text{const} \cdot f(\theta) \cdot \exp\left\{-\frac{\alpha e [\varphi_0 - \varphi(x_0, \theta)] + \Omega_{z-\alpha}(\theta)}{kT}\right\} \quad (33)$$

При этом предполагалось, что разряд происходит из плотной части двойного электрического слоя и что в растворе имеется избыток фонового

электролита, вследствие чего диффузностью двойного слоя можно пренебречь (последнее выполняется тем лучше, чем меньше отношение $\epsilon_{\text{пл}}/\epsilon_0$, где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость диффузной области двойного слоя). В формуле (33) k — постоянная Больцмана, $\varphi(x_0, \theta)$ — потенциал плоскости, в которой находится ион Ох, зависящий от степени заполнения слоя θ адсорбированными ионами. Последние находятся в плоскости адсорбции $x=0$; (ξ_{mn}, η_{mn}) — координаты адсорбированных ионов в этой плоскости.

Физический смысл величины $\Omega_{z-\alpha}$ в (33) был пояснен выше, и дальнейшая задача состоит в конкретном расчете этой величины. В работе [56] эта величина рассчитана с учетом эффекта проникновения электрического поля в металл (т. е. двойного слоя в самом металле или, другими словами, фактора «электронного конденсатора» наряду с «молекулярным дипольным конденсатором» в растворной фазе данной межфазной границы):

$$\Omega_{z-\alpha}(\theta) = \frac{e^2 z_0 (z - \alpha)}{\epsilon_{\text{пл}}} \cdot \sum_{m,n} \left\{ (R_{mn}^2 + x_0^2)^{-\frac{1}{2}} - [R_{mn}^2 + (x_0 - 2\gamma)^2]^{-\frac{1}{2}} - \int_0^\infty \Lambda(x_0, \lambda) \cdot J_0(\lambda, R_{mn}) d\lambda \right\} \quad (34)$$

Здесь $R_{mn} = (\xi_{mn}^2 + \eta_{mn}^2)^{\frac{1}{2}}$, а подынтегральная функция $\Lambda(x_0, \lambda)$ имеет вид

$$\Lambda(x_0, \lambda) = \frac{[\exp(2\lambda\gamma) - 1] \cdot \{\exp[\lambda(x_0 - 2\gamma)] - \exp(-\lambda x_0)\}}{\left[1 + \left(\frac{2}{\nu} - 1\right) \cdot \exp(2\lambda\delta)\right]} \quad (35)$$

причем

$$\nu = \nu(\lambda) = 1 - (\epsilon_{\text{пл}}\lambda)^{-1} \epsilon_s(\lambda^2 + \kappa_m^2)^{\frac{1}{2}} \quad (36)$$

$$\Delta\varphi_s - \kappa_m^2 \varphi_s = 0 \quad (37)$$

При выводе формул (34) — (36) распределение электронной плотности в приповерхностной области металла описывалось в рамках линейного приближения Томаса — Ферми (37); ϵ_s — коротковолновая («оптическая») диэлектрическая проницаемость металла, характеризующая поляризацию валентных электронов ионного остова металла; κ_m^{-1} — длина Томаса — Ферми для электронов металла (для ряда металлов величина ϵ_s близка к единице, а величина κ_m^{-1} составляет $\sim 1 \text{ \AA}$). Распределение электронов в металле по Томасу — Ферми — это наиболее простая модель двойного слоя в металле, позволяющая, однако, выявить основные физические стороны явления. Более строгий, но и значительно более сложный в математическом отношении подход к этой задаче связан с учетом коллективных эффектов в экранировании, учета дискретности ионного заряда в самом металле и других факторов.

В работах [46, 47] применительно к рассматриваемым условиям адсорбции неактивных ионов получена следующая формула для расчета величины $\Omega_{z-\alpha}$ в выражении (33):

$$\Omega_{z-\alpha}(\theta) = \frac{e^2 z_0 (z - \alpha)}{\epsilon_{\text{пл}} x_0} - \frac{e^2 z_0 (z - \alpha)}{\epsilon_{\text{пл}} \delta} \left[\Psi\left(\frac{2\delta - x_0}{2\delta}\right) + \right. \\ \left. + \Psi\left(\frac{2\delta + x_0}{2\delta}\right) - \Psi\left(\frac{2\gamma - x_0}{2\delta}\right) - \Psi\left(\frac{2\beta + x_0}{2\delta}\right) \right] + \\ + \frac{4e^2 z_0 (z - \alpha)}{\epsilon_{\text{пл}} \delta} \sum_{m,n} \sum_{p=1}^{\infty} \sin\left(\frac{\pi p \beta}{\delta}\right) \cdot \sin\left[\frac{\pi p (x_0 + \beta)}{\delta}\right] \cdot K_0\left(\frac{\pi p}{\delta} R_{mn}\right) \quad (38)$$

Здесь Ψ — пси-функция Эйлера, а $K_0(x)$ — функция Макдональда нулевого порядка, имеющая, как и в более высоких порядках, экспоненциальную асимптотику при больших значениях аргумента.

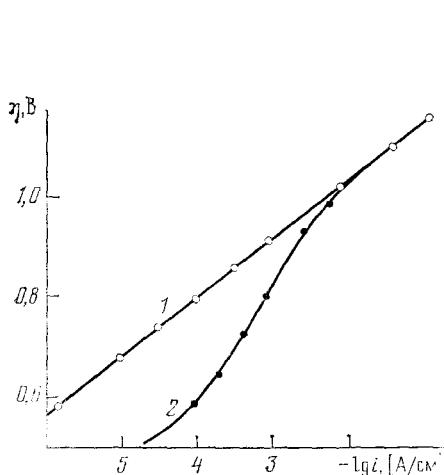


Рис. 2.

Рис. 2. Поляризационные кривые для процесса разряда ионов водорода на ртути из водных растворов 1М HCl+2М KCl (1) и 1М HCl+2М KI (2); сплошные линии — результат теоретического расчета [46, 47].

Рис. 3. Ингибированние реакции электровосстановления катионов кадмия в присутствии трет-бутиламина (а) и трет-бутианола (б); сплошные линии — результат расчета при следующих фиксированных значениях параметров: $\alpha=0,5$, $\delta=3$ Å, $\Gamma_\infty=1,5 \cdot 10^{14}$ см⁻², $x_0=1,5$ Å, $z=2$, $z_0=1$, $\epsilon_{пл}=8$ и различных $x_a=0,5; 1,0; 1,5; 2,0$ и 2,5 Å (кривые 1—5 соответственно)

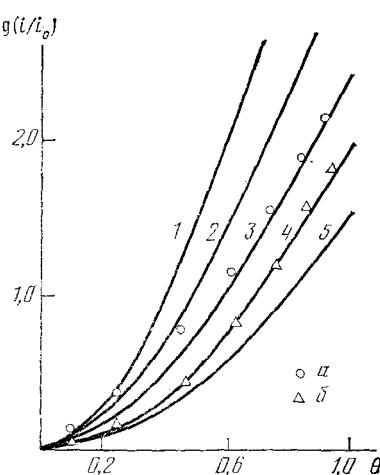


Рис. 3.

Статистико-механическая теория, развитая в работах [41—47], раскрывает механизм влияния электрического поля, создаваемого специфически адсорбированными ионами, на скорость электродных процессов. В уравнении (38) локальное электрическое поле, входящее в статистически усредненную вероятность переноса электрона, соответствует такой эффективной конфигурации ионных компонентов раствора вблизи данного иона-реагента, которая находилась бы в равновесии с реагентом, если бы заряд последнего был равен $e(z-\alpha)$. Ион с зарядом $e(z-\alpha)$ является, в известном смысле, аналогом активированного комплекса, фигурирующего в теории абсолютных скоростей реакций. Однако, в противоположность выводам этой теории, результирующая скорость электродного процесса определяется локальным электрическим потенциалом, а не средним потенциалом, соответствующим непрерывно распределенным ионным зарядам.

В работах [46, 47] результаты расчетов по формулам (33) и (38) использованы для описания экспериментальных данных [1, 64] по кинетике разряда ионов водорода на ртути из смешанных водных растворов HCl+KCl и HCl+KI. Предэкспоненциальную константу, входящую в формулу (33), определяли путем совмещения экспериментальной и теоретической кривых в области десорбции иодид-ионов. В качестве подгоночного параметра теории использовали величину x_0 . Количественное совпадение теории с экспериментальными данными достигается при следующих значениях остальных параметров: $\alpha=0,5$; $\beta=\gamma=2,3$ Å, $\Gamma_\infty=6 \cdot 10^{14}$ см⁻², $\epsilon_{пл}=8$, $x_0=1,5$ Å (см. рис. 2).

Более детальный анализ применимости формул (33) и (38) для интерпретации литературных данных по влиянию адсорбции ионов на скорость электрохимических реакций проведен в работах [65, 66]. В частности, показано, что формула (38) приводит к хорошему согласию теории с экспериментальными данными, когда заряды неактивных адсорбированных ионов и ионов-реагентов обладают одинаковым знаком. Следует, однако, отметить, что согласие теории с экспериментальными данными в работах [65, 66] получено при использовании дополнительных модельных представлений, не заложенных первоначально в теоретические уравнения (33) и (38).

На рис. 3 представлены экспериментальные данные, полученные в [67] при измерении токов электро-химического восстановления катионов кадмия на ртутном электроде из концентрированного водного раствора HClO_4 в присутствии добавок *трет*-бутиламина и *трет*-бутилового спирта. Поскольку указанные поверхностно-активные вещества могут адсорбироваться на ртути из кислой среды в двух формах — нейтральной и катионной, то скорости электровосстановления были рассчитаны с использованием формул (33), (38), которые учитывают ионную природу адсорбирующихся частиц. Ввиду того, что теоретические формулы содержат несколько параметров, для которых не существует сколько-нибудь надежных экспериментальных значений (такими параметрами являются, например, $\epsilon_{\text{пл}}$, δ , α , x_0 , x_a), расчеты носили качественный характер. При этом основной целью было установление общей тенденции в проявлении влияния катионных ПАВ в зависимости от их расположения по отношению к поверхности электрода. Эту задачу решали путем построения серии кривых, соответствующих фиксированному расстоянию x_a (при постоянном значении всех прочих параметров теории) при переменных расстояниях x_a . Результаты расчетов (см. кривые 1—5 на рис. 3) указывают на усиление эффекта ингибиции при уменьшении x_a . Качественно иной характер зависимости скорости электровосстановления от степени заполнения наблюдается, когда заряды ионов адсорбата и деполяризатора имеют разные знаки [66, 68]. Теоретическое рассмотрение этого случая проведено в следующем разделе.

Физические принципы, лежащие в основе вывода уравнения (33) использованы в работах [48, 49] для описания кинетики электрохимических реакций в присутствии адсорбированных неактивных дипольных молекул. В случае локализованной адсорбции дипольных молекул скорость электрохимического процесса описывается уравнением (39), аналогичным уравнению (33):

$$i = i_0 (1 - \theta) \cdot \exp \left\{ \frac{1}{kT} \left[\frac{4\pi e (z - \alpha) \mu x_0 \Gamma_\infty \theta}{\epsilon_{\text{пл}} \delta} - \Omega_{z-\alpha}(\theta) \right] \right\} \quad (39)$$

где

$$\begin{aligned} \Omega_{z-\alpha}(\theta) = & \frac{4\pi e (z - \alpha) \mu}{\epsilon_{\text{пл}} \delta^2} \sum_{m,n} \cos \sigma_{mn} \sum_{p=1}^{\infty} p \sin \left(\frac{\pi p x_0}{\delta} \right) \times \\ & \times \cos \left(\frac{\pi p x_a}{\delta} \right) K_0 \left(\frac{\pi p}{\delta} \cdot R_{mn} \right) + \frac{4\pi e (z - \alpha) \mu}{\epsilon_{\text{пл}} \delta^2} \sum_{m,n} \sin \sigma_{mn} \times \\ & \times \cos \gamma_{mn} \sum_{p=1}^{\infty} p \cdot \sin \left(\frac{\pi p x_0}{\delta} \right) \cdot \sin \left(\frac{\pi p x_a}{\delta} \right) \cdot K_1 \left(\frac{\pi p}{\delta} R_{mn} \right) \end{aligned} \quad (40)$$

Плотность тока i_0 соответствует отсутствию адсорбированных диполей. Через μ обозначен дипольный момент адсорбированной молекулы, причем $\mu > 0$ если диполь ориентирован отрицательным полюсом к поверхности электрода; σ_{mn} и γ_{mn} — углы, характеризующие ориентацию диполя по отношению к поверхности электрода и иону-реагенту; x_0 и x_a — положения плоскостей локализации центров иона-реагента и адсорбированных диполей.

Как и следовало ожидать, в рамках принятых представлений о структуре адсорбционного слоя функциональная зависимость $i(\theta)$ содержит в явном виде величины углов ориентации адсорбированных диполей по отношению к поверхности электрода [48, 49]. Для выявления степени влияния пространственной ориентации адсорбированных дипольных молекул на скорость разряда катионов по формулам (39) — (40) были построены две серии кривых. Неизменными параметрами во всех расчетах были следующие: $\alpha = 0,5$; $\delta = 4 \text{ \AA}$; $x_a = 3 \text{ \AA}$; $x_0 = 2 \text{ \AA}$; $\epsilon = 8$; $\mu = -1,6 \text{ Д}$; $\Gamma_\infty = 1,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$; $z = 2$. На рис. 4, а приведены три кривые, соответствующие фиксированному углу $\sigma_{mn} = 45^\circ$ и трем различным углам γ_{mn} : 120° , 90° и 60° (соответственно кривые 1, 2 и 3). Влияние угла σ_{mn}

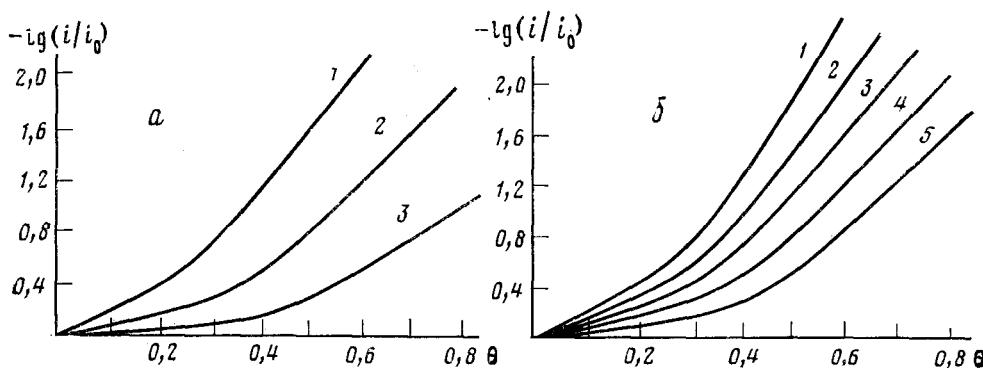


Рис. 4. Теоретические зависимости [48, 49], характеризующие эффект ингибиции электродного процесса адсорбированными дипольными молекулами (восстановление двухзарядных катионов на ртути в присутствии молекул с $\mu = -1,6$ Д, ориентированных преимущественно положительным полюсом к электроду): *а* — влияние ориентации диполя по отношению к иону-реагенту; *б* — влияние ориентации диполя по отношению к поверхности электрода

(при фиксированном $\gamma_{mn} = 90^\circ$) проиллюстрировано на рис. 4, *б*, где кривые 1—5 соответствуют углам $\sigma_{mn} = 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ$ и 90° . При расчетах предполагалось, что центры адсорбированных молекул образуют правильную двумерную гексагональную решетку и что ион-реагент расположен в центре равностороннего треугольника, образованного тремя ближайшими диполями. Сравнение двух серий кривых на рис. 4, *а* и 4, *б* показывает, что влияние ориентации диполей по отношению к иону-реагенту выражено более сильно, чем влияние угла наклона к плоскости электрода.

Как и в рассмотренном выше случае адсорбированных неактивных ионов, авторы работ [48, 49] не ставили здесь перед собой задачу количественного сравнения теории с имеющимися экспериментальными данными (такого рода сравнение проведено в работах [48, 51] и дало положительные результаты). Нам представляется значительно более важным и полезным продемонстрировать принципиальные, предсказательные возможности теории и проанализировать чувствительность полученных выше аналитических зависимостей к изменению модельных параметров. Проведенный качественный анализ показывает, что добиться удовлетворительного описания экспериментальных данных можно при вполне реальных значениях параметров. В частности, данные по кинетике разряда катионов кадмия и цинка в присутствии *n*-бутанола [6, 69, 70] хорошо согласуются с результатами расчета по формулам (39) — (40) при использовании значений δ , α , ϵ , x_0 и x_a , наиболее часто встречающихся в литературе для подобных систем (см. [48, 51]).

Анализ уравнения (39) показывает, что в тех случаях, когда преобладает вклад взаимодействия, описываемого членом $\Omega_{z-\alpha}(\theta)$, возможно ускорение электродного процесса адсорбированным ПАВ [71]. Этот эффект должен увеличиваться в системах с таким строением плотной части двойного слоя, при котором плоскость разряда ионов расположена ближе к полюсам диполей, противоположным по знаку заряду разряжающихся ионов. По-видимому, именно такая структура двойного слоя характерна для системы, исследованной в работе [72]. Авторы этой работы наблюдали значительное ускорение разряда ионов европия на ртуть из водных растворов N,N-диметилформамида. В литературе [33, 73—75] описан ряд других систем, в которых адсорбция органических молекул приводит к ускорению электрохимических процессов.

Для объяснения экспериментальных данных [72] авторы работы получили следующее уравнение, описывающее кинетику разряда ионов eg в такой системе:

$$i = i_0 (1 - \theta) \exp \left\{ - \frac{e (z - \alpha) \Delta \Phi_{ad} + \Omega_{z-\alpha}(\theta_1, \theta_2)}{kT} \right\} \quad (41)$$

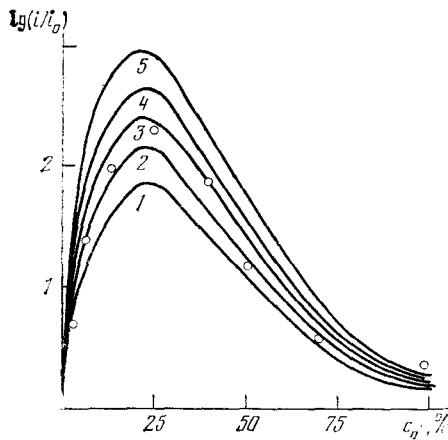


Рис. 5.

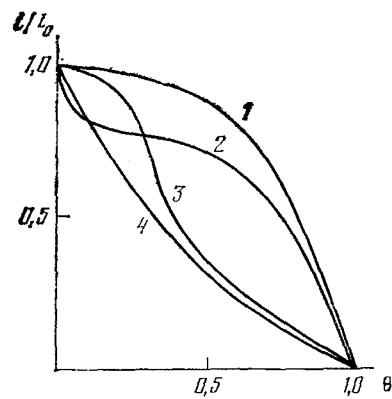


Рис. 6.

Рис. 5. Рассчитанные по формулам (39), (40) зависимости плотности тока одноэлектронного восстановления трехзарядных катионов от относительного состава смешанного растворителя (c_0 — концентрация органического растворителя); кривые 1—5 соответствуют значениям дипольного момента μ , равным $-2.5; -3.2; -3.9; -4.6; -5.3$ Д; экспериментальные точки построены по данным [72]

Рис. 6. Зависимость величины тока электровосстановления двухзарядных катионов от степени заполнения θ в условиях совместной адсорбции дипольных молекул двух видов [57] со следующими значениями дипольных моментов: 1 — $\mu_1 = \mu_2 = 1$; 2 — $\mu_1 = 1, \mu_2 = -1$; 3 — $\mu_1 = -1, \mu_2 = 1$; 4 — $\mu_1 = \mu_2 = -1$ ед. CGSE

Здесь $\theta = \theta_1 + \theta_2$ — суммарная степень заполнения, $\Delta\varphi_{\text{ад}}$ — адсорбционный скачок потенциала, который равен

$$\Delta\varphi_{\text{ад}} = -\frac{4\pi}{\varepsilon_{\text{пл}}\delta} [\mu_1\Gamma_{1,\infty}(\delta - x_0)\theta_1 - \mu_2\Gamma_{2,\infty}x_0\theta_2] \quad (42)$$

Энергия электростатического взаимодействия иона-реагента в переходном состоянии, соответствующем заряду $e(z-\alpha)$, с адсорбированными частицами определяется выражением

$$\Omega_{z-\alpha}(\theta_1, \theta_2) = \frac{4\pi e(z-\alpha)}{\varepsilon_{\text{пл}}\delta^2} \sum_{p=1}^{\infty} p \cdot \sin\left(\frac{\pi p x_0}{\delta}\right) \left\{ \mu_1 \cdot \cos\left(\frac{\pi p x_1}{\delta}\right) \sum_{m_1, n_1} K_0\left(\frac{\pi p}{\delta} R_{m_1 n_1}\right) + \mu_2 \cdot \cos\left(\frac{\pi p x_2}{\delta}\right) \sum_{m_2, n_2} K_0\left(\frac{\pi p}{\delta} R_{m_2 n_2}\right) \right\} \quad (43)$$

где суммирование по индексам m_k, n_k должно проводиться в соответствующей плоскости адсорбции ($x = x_1$ или $x = x_2$). С учетом этих результатов по формулам (41) — (43) была рассчитана зависимость отношения i/i_0 от относительного содержания органической фазы в системе вода — органический растворитель.

При расчетах предполагали, что в адсорбированном состоянии дипольные моменты молекул обоих растворителей ориентированы перпендикулярно поверхности электрода (молекулы воды — отрицательным полюсом к электроду, органические молекулы — положительным полюсом) и зафиксированы в узлах жесткой гексагональной решетки. Кроме того, принимали $\alpha = 0.5$, $x_1 = 1$ Å, $x_0 = 2$ Å, $x_2 = 3$ Å, $\delta = 5$ Å; $\Gamma_{1,\infty} = -5.5 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$, $\Gamma_{2,\infty} = 1.2 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$, $\mu_2 = 1.8$ Д; величину μ_1 (дипольный момент молекулы органического растворителя) варьировали от -2.5 до -5.3 Д. Результаты проведенных расчетов [48, 49] представлены на рис. 5, где показаны также экспериментальные точки, полученные для системы вода — N,N-диметилформамид в работе [72]. Упрощенный характер постулированной при расчетах картины строения двойного электрического слоя и весьма приближенные значения использованных параметров не дают основания для количественного сопоставления резуль-

татов расчета с экспериментальными данными. Однако видно качественное согласие между теоретическими кривыми, представленными на рис. 5, и данными эксперимента [72].

Описанный выше общий статистико-механический подход может быть использован для расчета скорости электрохимических процессов с учетом совместной адсорбции нескольких разных ПАВ. Такого рода эффекты отражаются на форме кривых зависимости плотности тока от степени заполнения [78]. По форме этих кривых, имея адекватную количественную теорию, можно диагностировать состав приэлектродных адсорбционных слоев.

В работе [57] предложен метод учета эффектов совместной адсорбции двух поверхностно-активных веществ при описании кинетики электродной реакции. Рассмотрена модель строения адсорбционного слоя с двумя плоскостями ($x=x_1$ и $x=x_2$) локализации центров адсорбированных частиц (ионов или дипольных молекул) и плоскостью разряда $x=x_0$. В рамках этой модели выведено кинетическое уравнение, аналогичное уравнению (41). Проанализированы случаи совместной адсорбции двух различных ионов или двух разных диполей, а также индивидуальных ионов с зарядом ez_1 и диполей (у которых проекция дипольного момента на перпендикуляр к плоскости электрода равна $\mu=\mu_1$). Для последнего случая, в частности, энергия $\Omega_{z-\alpha}(\theta_1, \theta_2)$ определяется выражением:

$$\Omega_{z-\alpha}(\theta_1, \theta_2) = \frac{4\pi e (z-\alpha) \mu}{\epsilon_{\text{пл}} \delta^2} \sum_{m_1, n_1} \sum_{p=1}^{\infty} p \cdot \sin\left(\frac{\pi p x_0}{\delta}\right) \cdot \cos\left(\frac{\pi p x_1}{\delta}\right) \cdot K_0\left(\frac{\pi p}{\delta} R_{m_1 n_1}\right) + \\ + \frac{4\pi e^2 z_1 (z-\alpha)}{\epsilon_{\text{пл}} \delta} \sum_{m_2, n_2} \sum_{p=1}^{\infty} \sin\left(\frac{\pi p x_0}{\delta}\right) \cdot \sin\left(\frac{\pi p x_2}{\delta}\right) K_0\left(\frac{\pi p}{\delta} R_{m_2 n_2}\right) \quad (44)$$

В случае адсорбции двух разных дипольных молекул с дипольными моментами μ_1 и μ_2 соответствующее выражение для $\Omega_{z-\alpha}(\theta_1, \theta_2)$ имеет вид (43). С целью выяснения характера кинетических кривых, соответствующих электрохимическому процессу, осложненному влиянием адсорбции различных комбинаций ПАВ, в работе [57] проведены численные расчеты зависимостей отношения i/i_0 от θ для реакции разряда двухзарядных катионов в присутствии двух различным образом ориентированных дипольных электрохимически инертных ПАВ. Для параметров были выбраны следующие значения: $\delta=5 \text{ \AA}$, $x_0=1 \text{ \AA}$, $x_1=2 \text{ \AA}$, $x_2=3 \text{ \AA}$; $\alpha=0,5$, $\Gamma_{1, \infty}=\Gamma_{2, \infty}=1,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$; дипольные моменты μ_1 и μ_2 считали равными 1 ед. CGSE. Энергию $\Omega_{z-\alpha}(\theta_1, \theta_2)$ вычисляли по формуле (43), однако, в отличие от анализа, представленного графиками на рис. 6, зависимость $\theta_1=f(\theta_2)$ не определяли, а считали $\theta_2=1$ и варьировали θ_1 . Результаты расчета приведены на рис. 6. При этом наблюдается качественное согласие рассчитанных графиков для степени ингибирования с экспериментальными кривыми, полученными в работе [78].

IV. НЕЛОКАЛИЗОВАННАЯ АДСОРБЦИЯ НЕАКТИВНЫХ ИОНОВ И МОЛЕКУЛ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЭЛЕКТРОД/РАСТВОР

При рассмотрении случая нелокализованной адсорбции ионов и молекул на границе раздела электрод/раствор также необходимо осуществить статистическое усреднение вероятности элементарного акта по всему ансамблю адсорбированных частиц. Процедура такого усреднения разработана в работах [52, 53], и на основе ранее указанного общего подхода в этих работах получено следующее выражение для скорости процесса одноэлектронного восстановления:

$$i = \text{const} \cdot (1 - \theta) \cdot \exp\left\{-\frac{\alpha e [\varphi_0 - \varphi(x_0, \theta)] - \Delta F}{kT}\right\} \quad (45)$$

где $\varphi(x_0, \theta)$ — потенциал в точке $\xi_0=\eta_0=0$ плоскости $x=x_0$, откуда происходит разряд иона-реагента, а величина $\Delta F=F_z(T, \theta) - F_{z-\alpha}(T, \theta)$ пред-

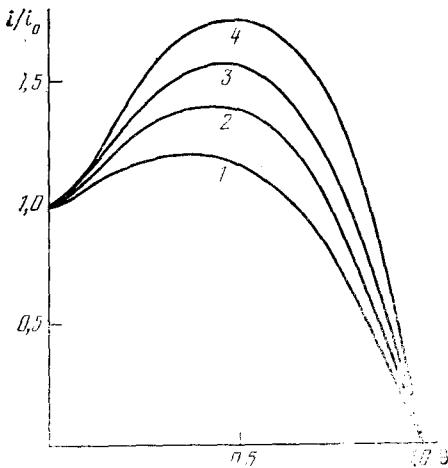


Рис. 7.

Рис. 7. Зависимость величины тока электровосстановления двухзарядных катионов от степени заполнения поверхности электрода неактивными однозарядными органическими анионами [52, 53]

Рис. 8. Зависимость величины тока электровосстановления катионного комплекса *цикло-Сг(еп)(NCS)₂*⁺ от степени заполнения поверхности ртутного электрода: 1 — экспериментальные точки, 2 — результат расчета по уравнениям (50), (51)

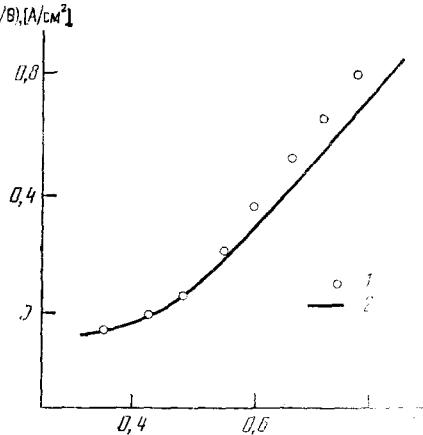


Рис. 8.

ставляет собой разность свободных энергий системы при заряде ez у иона Ox и «эффективном заряде» $e(z-\alpha)$ у этого иона.

Поскольку F_z и $F_{z-\alpha}$ связаны с соответствующими среднестатистическими значениями \bar{E}_z и $\bar{E}_{z-\alpha}$ энергий системы термодинамическим соотношением Гиббса — Гельмгольца, то сначала находят эти последние величины по методу коррелятивных функций (или функций распределения) [79]:

$$\frac{\partial \Phi_1(\rho_1)}{\partial \xi_1} + \frac{1}{kT} \frac{\partial U_1(x_0, \rho_1)}{\partial \xi_1} \Phi_1(\rho_1) + \frac{1}{v_s kT} \int \frac{\partial U_2(\rho_1, \rho_2)}{\partial \xi_1} \Phi_2(\rho_1, \rho_2) d\rho_2 = 0 \quad (46)$$

и т. д., где Φ_1, Φ_2, \dots — унарная, бинарная и т. д. функции распределения, U_1 и U_2 — соответственно унарный и бинарный (парный) потенциалы взаимодействия частиц; $v_s = \Gamma^{-1} = (\Gamma_\infty \theta)^{-1}$. Соотношения (46) представляют собой бесконечную систему зацепляющихся уравнений [79], или «цепочку уравнений», причем аналогичная система уравнений записывается и для компоненты η_1 двумерного вектора $\rho_1 = (\xi_1, \eta_1)$ в плоскости адсорбции $x_a = \text{const}$. Основная задача состоит при этом в нахождении эффективного метода «обрывания» цепочки взаимосвязанных уравнений (46).

В работах [52, 53] конкретные результаты получены путем введения «двумерных вариальных разложений» (при условии, что $\theta < 1$ и что соответствующие интегралы сходятся), т. е. путем разложений всех искомых функций распределения и термодинамических величин в степенные ряды по θ , в частности, где $\Delta F(T, \theta)$ записывают ряд:

$$\Delta F(T, \theta) = \theta \Delta F_1(T) + \theta^2 \Delta F_2(T) + \dots \quad (47)$$

В выражении (47) ΔF_p — коэффициенты разложения, не зависящие от θ . Указанным образом для ΔF_1 , например, получено выражение

$$\Delta F_1(T) = 2\pi kT \Gamma_\infty \int_0^\infty \{ \exp[-U_1^{(z-\alpha)}(x_0, \rho_1)/kT] - \exp[-U_1^{(2)}(x_0, \rho_1)/kT] \} \rho_1 d\rho_1 \quad (48)$$

где U_1 — потенциал взаимодействия иона-реагента с произвольной адсорбированной частицей (с учетом взаимодействий частиц с их «электростатическими изображениями» в металле и растворе). Верхние индексы

у U_1 означают, что ион-реагент имеет соответствующий заряд ez или $e(z-\alpha)$.

Из соотношений (47) и (48) следует, что при нелокализованной адсорбции частиц показатель экспоненты в выражении для тока (45) содержит (при условии сходимости интеграла (48)), член, линейный по θ . Эта, предсказываемая теорией закономерность, находит, по-видимому, свое отражение в характере поведения экспериментальных i , θ -кривых для систем с адсорбцией органических ионов.

Так, в работе [68] исследована зависимость плотности тока от степени заполнения в условиях электровосстановления ионов кадмия на ртутном электроде в присутствии анионов децил-, ионил- и октилсульфатов. Для всех исследованных систем характерно наличие на i , θ -кривых двух участков — участка первоначального возрастания и участка последующего замедления скорости электрохимического процесса. В рамках развитой в данной главе теории указанные закономерности объясняются различным расположением плоскостей локализации центров адсорбированных анионов по отношению к плоскости электрода: чем ближе к электроду локализованы адсорбированные органические анионы, тем более ярко выражен начальный участок возрастания тока. На рис. 7 этот эффект проиллюстрирован четырьмя кривыми, построенными по уравнениям (45) — (48). Общие параметры, для всех кривых были следующими: $z=2$, $z_0=-1$, $\alpha=0,5$, $\varepsilon_{пл}=8$, $x_c=1,5$ Å. Варьировали параметры Γ_∞ и x_a ; кривые 1—4 на рис. 7 соответствуют следующим парам значений Γ_∞ и x_a (в единицах $10^{-14} \cdot \Gamma_\infty$ и $10^8 \cdot x_a$): 4,0 и 2,0 (1); 3,0 и 2,5 (2); 2,0 и 3,0 (3); 1,0 и 3,5 (4). Именно такую тенденцию в поведении i , θ -кривых при замене одного органического аниона другим наблюдали в экспериментах, результаты которых приведены в работе [68].

V. ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ РЕАГЕНТОВ НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Многочисленными экспериментами (см. например [9, 10, 29, 32, 33, 80, 81]) установлено, что многие электрохимические реакции протекают в условиях адсорбированного состояния реагентов. Наиболее типичный пример таких реакций — процесс разряда ионов водорода на ртутном электроде [1, 64]. В литературе описаны системы, в которых даже незначительная адсорбция реагентов может полностью изменить механизм электродного процесса. Вместе с тем количественно кинетика, осложненная адсорбцией реагентов, изучена еще недостаточно. Причина этого — дополнительные экспериментальные трудности, связанные с необходимостью при одном и том же потенциале электрода одновременно измерять скорость реакции и приэлектродную концентрацию реагирующего вещества. Первые попытки теоретического анализа влияния адсорбции на кинетику предприняты в работах [33, 37] применительно к реакциям восстановления органических веществ на ртутном электроде. В основу анализа был положен метод активированного комплекса.

В последнее время в работах [53—56] предложен статистико-механический подход к описанию кинетики реакций электронного переноса, сопровождаемых адсорбцией реагентов. Ввиду сложности рассматриваемой задачи в качестве исходной аппроксимации формулы для тока i при этом принималось, что скорость процесса пропорциональна активности $g_{адс}^*$ ионов-реагентов в адсорбированном состоянии и статистически усредненной вероятности $\langle W \rangle$ элементарного акта электронного перехода:

$$i = \text{const} \cdot g_{адс}^* \langle W \rangle \quad (49)$$

Следует подчеркнуть, что вполне строгое и последовательное усреднение в правой части (49) в рассматриваемых условиях должно было бы включать в себя одновременное нахождение как вероятностей данной конфигурации системы, так и вероятности элементарного акта электродного процесса. Такая постановка вопроса весьма сложна и с квантовомеханической, и со статистической точек зрения и ее общее «аналитическое»

решение (по крайней мере, без введения каких-либо численно обсчитываемых модельных систем) не представляется здесь возможным. Формула (49) имеет факторизованную (мультиплективную) структуру, и это есть лишь определенное приближение, степень точности которого оценить заранее вне рамок вполне строгой теории невозможно.

Вместе с тем мультиплективная форма аппроксимации формулы для тока по (49) позволяет уже по крайней мере в целом ряде частных случаев довести решение этой задачи до конца [56]. Величину $g_{\text{адс}}^*$ находят из изотерм адсорбции частиц [53–56]. В результате в указанных выше работах получена следующая формула для тока при адсорбции ионного деполяризатора:

$$i = \text{const} \cdot \frac{\theta}{(1-\theta)} \exp \left\{ \frac{\mu^{(e)}(\theta) - e[\varphi_0 + (z-\alpha)Q(x_1)] - \Omega_{z-\alpha}(\theta)}{kT} \right\} \quad (50)$$

где введено обозначение:

$$Q(x_1) = \begin{cases} \varphi_0 \left(1 - \frac{x_1}{\delta} \right) + \frac{4\pi e z \Gamma_\infty \theta}{\varepsilon_{\text{пл}} \theta} x_1 (\delta - x_0), & \text{при } 0 \leq x_1 < x_0 \\ \varphi_0 \left(1 - \frac{x_1}{\delta} \right) + \frac{4\pi e z \Gamma_\infty \theta}{\varepsilon_{\text{пл}} \theta} x_0 (\delta - x_1), & \text{при } x_0 \leq x_1 \leq \delta \end{cases} \quad (51)$$

Здесь x_0 — положение плоскости адсорбции реагентов в «неактивированном адсорбированном» состоянии, а x_1 — положение плоскости, из которой происходит разряд адсорбированного иона; величина $\mu^{(e)}(\theta)$ — электростатическая составляющая электрохимического потенциала адсорбированных ионов. Расчетные формулы для $\Omega_{z-\alpha}$ приведены в цитированных выше работах. При учете эффекта проникновения поля в металл (т. е. фактора влияния «электронного конденсатора») необходимо модифицировать величину $\Omega_{z-\alpha}$ в (50) в соответствии с формулами (34)–(37). В работе [56] приведена также формула для $U_{z,\mu}$ — энергии взаимодействия иона с дипольной молекулой с учетом проникновения поля в металл. Эта величина нужна для расчетов в условиях адсорбции органического деполяризатора.

С помощью формул (50), (51) в работе [55] рассчитана кривая зависимости плотности тока от степени заполнения при постоянном потенциале. Численные значения параметров выбраны для конкретной системы ртуть — изотиоцианатный комплекс хрома $\text{cis-Cr}(\text{en})_2 \cdot (\text{NCS})_2^+$, где en — этилендиамин. Кинетика разряда комплексов в такой системе исследовалась экспериментально в работе [82]. Измеренные в этой работе значения Γ_∞ и α оказались равными $1,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и 0,8 соответственно. Для остальных параметров при расчетах были приняты следующие значения: $\delta = 5 \text{ \AA}$, $x_0 = 3 \text{ \AA}$, $x_1 = 2 \text{ \AA}$, $\varepsilon_{\text{пл}} = 6$, $z = 1$. Сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными проиллюстрировано на рис. 8. Видно, что в области достаточно малых степеней заполнения, согласие теории с экспериментом является вполне удовлетворительным. Заметное расхождение в области больших степеней заполнения связано, по-видимому, с тем, что при больших θ физически неправомерно представлять разряжающийся комплекс в приближении точечного заряда. Более адекватным было бы рассмотрение дискретной структуры зарядов внутри самого комплекса. Другой причиной несоответствия результатов расчета экспериментальным данным может служить неучет вклада от эффектов проникновения электрического поля в металл, хотя, как отмечалось выше, в принципе учет этих эффектов может быть осуществлен на основе приведенных в обзоре формул.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время для решения ряда проблем теоретической и прикладной электрохимии интенсивно развиваются исследования как непосредственно в области теории двойного электрического слоя и теории

адсорбции ПАВ и ПАОВ на электродах, так и в области теории кинетики электродных процессов. Эти области современной теоретической электрохимии органически взаимосвязаны и естественным образом взаимодействуют друг с другом, причем процесс этого взаимодействия со временем становится все более и более взаимопроникающим и требующим выработки теоретических корреляций и самосогласования. Примером этого являются рассматриваемые в данном обзоре аспекты теории электрохимических процессов, осложненных адсорбционными явлениями на границе раздела электрод/раствор электролита.

Следует подчеркнуть, что прогресс в первых двух из областей составляет, естественно, базу и для дальнейшего развития самой теории кинетики электродных реакций. Несомненно в этой связи, что такие развивающиеся в последнее время в теории равновесного двойного слоя направления, как модель «трех состояний» или «клластерная» модель, концепция конденсированных адсорбционных слоев на электродах с интерпретацией реориентации адсорбированных молекул как двумерного фазового перехода, представление о двух электронных «частях» общего заряда электрода (равномерно «размазанной» по поверхности металла части заряда и другой его части — сумме электронных противозарядов, локализованных вблизи специфически адсорбированных ионов) могут найти то или иное отражение в самой теории кинетики электрохимических реакций (библиографию соответствующих работ см., например, по суммирующей статье [62]).

В данном обзоре частично затронуты в кинетическом аспекте вопросы проникновения электрического поля в металл. Однако, как отмечалось еще в [52], при этом необходимо учитывать также эффект экранирования поля металла «внешними» электронами, т. е. электронами металла, проникающими в пограничную с металлом эффективную область «плотного» слоя (так называемые «электронные хвосты»). Эти электроны взаимодействуют с молекулами растворителя и адсорбированными частицами, и в работе [52] в этой связи также подчеркивалось, что в указанных условиях само понятие «плотного слоя» (или «реакционной области» в кинетическом аспекте) требуют физически более корректных и электрохимически конструктивных определений (концепций), равно как и определения понятия самой границы раздела фаз (так например, уже в теории «емкости плотного слоя» должен присутствовать фактор, связанный с «электронным конденсатором» и др.).

В теории электродной кинетики, несомненно, могут найти определенное отражение, наряду с этими факторами, и такие особенности, как специфическая структура приповерхностной области растворителя (в частности, влияние на ее структуру «внешних» электронов металла [52] и принципиальная возможность образования водородных связей между молекулами воды в монослое растворителя [83, 84]), эффекты пространственной дисперсии диэлектрической проницаемости обоих соприкасающихся фаз, вопросы «частичного переноса заряда» при адсорбции частиц на электродах и ряд других вопросов.

Выше детально проанализирована проблема статистического усреднения вероятности элементарного акта электрохимического процесса, сопровождаемого адсорбцией электрохимически инертных частиц или самих реагентов, и показано, в частности, что взаимодействие между реагентами и адсорбированными частицами определяется тонкой структурой двойного электрического слоя на границе раздела электрод/раствор. Особый тип электрохимических систем — это системы в которых электродные реакции протекают в условиях адсорбированного состояния реагентов. В этом случае при усреднении вероятности элементарного акта необходимо учитывать как вклад, вносимый в величину свободной энергии адсорбции реагентов электрическим полем, создаваемым самими этими реагентами, так и энтропийный фактор, под влиянием которого формируется изотерма ионной адсорбции. В теории кинетики реакций, осложненных адсорбцией, необходимо учитывать также структуру и параметры электронного спектра металлов. Очевидно, таким образом, что с чисто

физической точки зрения является весьма актуальной задача дальнейшего развития теории кинетики электродных реакций, осложненных адсорбционными явлениями на границе металл/раствор.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иофа З., Кабанов Б., Кучинский Е., Чистяков Ф. Журн. физ. химии, 1939, т. 13, с. 1105.
2. Фрумкин А. Н. Докл. АН СССР, 1952, т. 85, с. 373.
3. Weber J., Koutecky J., Koryta J. Z. Elektrochem., 1959, B. 63, S. 583.
4. Müller W., Lorenz W. Z. phys. Chem. (N. F.), 1961, B. 27, S. 23.
5. Афанасьев Б. Н., Дамаскин Б. Б. Электрохимия, 1975, т. 11, с. 1556.
6. Sathyaranayana S. J. Electroanalyt. Chem., 1965, v. 10, p. 119.
7. Лошарев М. А., Крюкова А. А., Лошарев Ю. М., Дьяченко Т. Ф. В сб.: Основные вопросы современной теоретической электрохимии/Под ред. Фрумкина А. Н. М.: Мир, 1965, с. 380.
8. Parsons R. J. Electroanalyt. Chem., 1969, v. 21, p. 35.
9. Кришталик Л. И. Электрохимия, 1970, т. 6, с. 1165.
10. Krishtalik L. I. J. Electroanalyt. Chem., 1972, v. 35, p. 157.
11. Воротынцев М. А., Крылов В. С., Кришталик Л. И. Электрохимия, 1979, т. 15, с. 738.
12. Афанасьев Б. Н., Терновский А. А. Там же, 1974, т. 10, с. 901.
13. Guidelli R., Foresti M. L. Electrochim. Acta, 1973, v. 18, p. 301.
14. Guidelli R. J. Electroanalyt. Chem., 1974, v. 53, p. 205.
15. Fawcett R., Levine S. Ibid., 1973, v. 43, p. 175.
16. Fawcett R., Levine S. Ibid., 1975, v. 65, p. 505.
17. Guidelli R. Ibid., 1976, v. 76, p. 347.
18. Мяллин В. А., Крылов В. С. Электрохимия, 1977, т. 13, с. 1581.
19. Anson F. C., Barclay D. J. Anal. Chem., 1968, v. 40, p. 1791.
20. Bond A. M., Hefter G. J. Electroanalyt. Chem., 1973, v. 42, p. 1.
21. Neves E. A., Anson F. C. Ibid., 1973, v. 43, p. 71.
22. Kutner W., Galus Z. Electrochim. Acta, 1975, v. 20, p. 301.
23. Itabashi E., Kato S. Ibid., 1979, v. 24, p. 287.
24. Томашов Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 274.
25. Reilley C. N., Stumm W. In: Progress in Polarography, v. 1, N. Y.: Intersci. Publ., 1962, p. 387.
26. Фрумкин А. Н. В сб.: Основные вопросы современной теоретической электрохимии/Под ред. Фрумкина А. Н. М.: Мир, 1965, с. 302.
27. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. М.: Мир, 1965.
28. Кабанов Б. Н. Электрохимия металлов и адсорбция. М.: Наука, 1966.
29. Майрановский С. Г. Каталитические и кинетические токи в полярографии. М.: Наука, 1966.
30. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батраков В. В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука, 1968.
31. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1975.
32. Лошарев М. А., Лошарев Ю. М. В сб.: Электродные процессы и методы их изучения. Киев: Наук. думка, 1978, с. 6.
33. Тедоразде Г. А., Эршлер А. Б. Успехи химии, 1965, т. 34, с. 1865.
34. Лошарев М. А. В сб.: Химическая технология. Харьков: Изд. Харьковского ун-та, 1971, вып. 17, с. 3.
35. Дамаскин Б. Б., Афанасьев Б. Н. Электрохимия, 1977, т. 13, с. 1099.
36. Schultze G. W., Habib M. A. J. Appl. Electrochem., 1979, v. 9, p. 255.
37. Эршлер А. Б. Электрохимия, 1973, т. 9, с. 1595.
38. Данилов Ф. И., Лошарев М. А. Там же, 1975, т. 11, с. 1536.
39. Тимашев С. Ф. Там же, 1979, т. 15, с. 333.
40. Lipkowski J., Galus Z. J. Electroanalyt. Chem., 1979, v. 98, p. 91.
41. Догонадзе Р. Р., Кузнецова А. М. Электрохимия, 1975, т. 11, с. 3.
42. Догонадзе Р. Р., Кузнецова А. М. Там же, 1977, т. 13, с. 1268.
43. Кирьянов В. А. Там же, 1979, т. 15, с. 1401.
44. Кирьянов В. А. Там же, 1979, т. 15, с. 1405.
45. Кирьянов В. А., Крылов В. С. Там же, 1979, т. 15, с. 1611.
46. Крылов В. С., Кирьянов В. А., Фиштик И. Ф. Там же, 1980, т. 16, с. 340.
47. Krylov V. S., Kiryanov V. A., Fishtik I. F. J. Electroanalyt. Chem., 1980, v. 109, p. 115.
48. Фиштик И. Ф., Кирьянов В. А., Крылов В. С. Электрохимия, 1980, т. 16, с. 416.
49. Фиштик И. Ф., Кирьянов В. А., Крылов В. С. Там же, 1980, т. 16, с. 850.
50. Кузнецова А. М., Кирьянов В. А. Там же, 1981, т. 17, с. 1405.
51. Krylov V. S., Fishtik I. F. Canad. J. Chem., 1981, v. 59, p. 2026.
52. Кирьянов В. А. Электрохимия, 1982, т. 18, с. 823.
53. Кирьянов В. А. Там же, 1983, т. 19, с. 440.
54. Кирьянов В. А., Крылов В. С. Там же, 1984, т. 20, с. 368.

55. Кирьянов В. А., Фиштик И. Ф., Крылов В. С., Ватаман И. И. Там же, 1984, т. 20, с. 604.
56. Кирьянов В. А. Там же, 1984, т. 20, с. 1000.
57. Фиштик И. Ф., Крылов В. С., Кирьянов В. А., Ватаман И. И. Там же, 1985, т. 21, с. 8.
58. Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М. В сб.: Итоги науки и техники. Сер. Кинетика и катализ, М.: Изд. ВИНИТИ, 1978, т. 5, с. 5.
59. Kuznetsov A. M. Surface Science. 1980, v. 101, p. 475.
60. Кирьянов В. А. Электрохимия, 1979, т. 15, с. 758.
61. Кирьянов В. А. Там же, 1979, т. 15, с. 759.
62. Дамаскин Б. Б., Кришталик Л. И. Там же, 1984, т. 20, с. 291.
63. Кирьянов В. А. Там же, 1980, т. 16, с. 267.
64. Чюань-Синь Тза, Иофа З. А. Докл. АН СССР, 1959, т. 126, с. 1308.
65. Афанасьев Б. Н., Черепкова И. А. Электрохимия, 1985, т. 21, с. 305.
66. Афанасьев Б. Н., Черепкова И. А. Там же, 1985, т. 21, с. 473.
67. Образцов В. Б. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Днепропетровский химико-технологич. ин-т, 1982.
68. Лошкарев М. А., Данилов Ф. И., Боль Г. Е., Сечин Л. Г. Электрохимия, 1977, т. 13, с. 593.
69. Biegler T., Laitinen H. A. J. Electrochem. Soc., 1966, v. 113, p. 852.
70. Борисова Н. А., Афанасьев Б. Н. Деп. ВИНИТИ, Отд. НИИТЭХИМ (г. Черкассы), 1978, № 1746.
71. Крылов В. С., Фиштик И. Ф. Электрохимия, 1981, т. 17, с. 787.
72. Behr B., Borkowska Z., Elzanowska H. J. Electroanalyt. Chem., 1979, v. 100, p. 853.
73. Фрумкин А. Н., Джапаридзе Д. И., Тедоразде Г. А. Докл. АН СССР, 1963, т. 152, с. 164.
74. Dutkiewicz E., Rousz A. J. Electroanalyt. Chem., 1979, v. 100, p. 947.
75. Ротенберг З. А. Электрохимия, 1984, т. 20, с. 638.
76. Дамаскин Б. Б. Электродные процессы в растворах органических соединений/Под ред. Дамаскина Б. Б. М.: Изд. Моск. ун-та, 1985, гл. V, с. 312.
77. Levine S., Bell G. M., Calvert D. Canad. J. Chem., 1962, v. 40, p. 518.
78. Данилов Ф. И., Образцов В. Б., Сечин Л. Г. Электрохимия, 1982, т. 18, с. 772.
79. Богомолов Н. Н. Избранные труды. Киев: Наук. думка, 1980, т. 2, с. 101.
80. Графов Б. М., Фрумкин А. Н. Электрохимия, 1975, т. 11, с. 1865.
81. Эрилер А. Б. Там же, 1977, т. 13, с. 408.
82. Weaver M. J., Anson F. C. J. Electroanalyt. Chem., 1975, v. 58, p. 95.
83. Guidelli R. J. Electroanalyt., 1986, v. 197, p. 77.
84. Guidelli R., L'foresti M. Ibid., 1986, v. 197, p. 103.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Институт электрохимии
им. А. Н. Фрумкина АН СССР, Москва