

Оценим интеграл по ϵ , предположив, что $\epsilon_c - \epsilon_F \gg kT$. В этом случае фермиевскую функцию распределения можно аппроксимировать экспонентой $n_F(\epsilon) \approx e^{-\beta(\epsilon - \epsilon_F)}$. В результате интегрирования по ϵ получим выражение для тока:

$$i_{ce} = \frac{eN}{S\beta} \int d\theta \rho(\epsilon^*) e^{-\beta(\epsilon_c - \epsilon_F)(1-\theta)} \frac{\beta e^{\beta F_c^{(i)}}}{i\hbar} \times \\ \times Sp \{ e^{-\beta(1-\theta)H_c^{(i)}} L(\epsilon^*) e^{-\beta\theta H^{(l)}} L(\epsilon^*) \} \frac{1}{1-\theta}. \quad (6)$$

Сравнивая эту формулу с аналогичной для металлического электрода [1], видим, что между ними имеются некоторые различия. Поскольку для полупроводникового электрода основной вклад в ток дают электроны вблизи дна зоны проводимости с энергией ϵ_c , то в формуле (6) по сравнению с формулой (6) работы [1] фигурирует гамильтониан $H_c^{(i)}$ и свободная энергия $F_c^{(i)}$ вместо $H_F^{(i)}$ и $F_F^{(i)}$. Кроме того, возник множитель $e^{-\beta(\epsilon_c - \epsilon_F)} \approx n(\epsilon_c)$, связанный с уменьшением концентрации электронов проводимости вблизи контакта. И наконец вместо $\sin(\pi\theta)$ в формуле (6) фигурирует $\pi(1-\theta)$. Это связано с тем, что для полупроводникового электрода перевальная точка θ^* близка к 1.

На основании приведенной аналогии нетрудно написать окончательное выражение для электронной компоненты катодного тока:

$$i_c = \int dx d\psi C_0(x, \psi) \sqrt{\frac{2\pi}{|\varphi''(\theta)|}} \frac{e\rho^* |L^*(x, \psi)|^2}{\hbar [1 - \theta^*(e\eta)]} n(\epsilon_c) \exp\{-\beta\theta^*(e\eta) \times \\ \times [e\eta + \Delta F^{(m)}(x, \psi + \Delta J_{c0}) - \psi^{(m)}(x, \psi, \theta^*(e\eta)) - \psi^{(v)}(\theta^*(e\eta))]\}, \quad (7)$$

где

$$\varphi(\theta) = \ln(1 - \theta) + \psi^{(m)}(\theta) + \psi^{(v)}(\theta), \quad (8)$$

а перевальная точка θ^* определяется из уравнения

$$-\frac{1}{1-\theta} + \beta[\Delta F^{(m)}(x, \psi) + \Delta J_{c0} + e\eta] + \frac{d\psi^{(m)}(\theta)}{d\theta} + \frac{d\psi^{(v)}(\theta)}{d\theta} = 0. \quad (9)$$

Дальнейший анализ выражения для катодной ветви поляризационной кривой связан с конкретизацией микроструктуры плотного слоя.

1. Теория элементарного акта электронно-адиабатических электрохимических процессов на металлических электродах / А. В. Городынский, В. Г. Двали, Р. Р. Догондзе, Г. А. Марсагишвили. — Укр. хим. журн., 1983, 49, № 8, с. 836—838.
2. Догондзе Р. Р., Кузнецов А. М. Электрохимия. — М.: ВИНТИ, 1969. — 150 с.

Институт общей и неорганической химии АН УССР,
Киев

Поступила 06.08.82

УДК 531.138

МНОГОЭЛЕКТРОННЫЙ ОБРАТИМЫЙ ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПРОЦЕСС В УСЛОВИЯХ ПОЛЯРОГРАФИИ

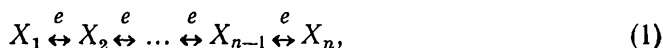
О. И. Бойко, Р. В. Чернов

Одним из важных факторов, влияющих на электроосаждение поливалентных металлов является образование соединений промежуточной валентности. В зависимости от термодинамической устойчивости или скорости распада промежуточных форм их образование может приво-

дить как к появлению соответствующих волн, так и к искажению формы полярографической кривой.

Количественная оценка влияния стабильности промежуточных соединений на вид полярографической кривой для двухэлектронного процесса дана в работах [1, 2]. В них показано, что характерные искажения начинают наблюдаться при некотором определенном значении константы равновесия реакции диспропорционирования низших соединений. Мы не нашли в литературе описания электрохимической реакции, когда принимают участие последовательно три и более электронов.

В общем случае многоэлектронный обратимый электродный процесс может быть представлен следующей схемой:



где X_1, X_2, \dots, X_{n-1} — электроактивные частицы, способные восстанавливаться при различных потенциалах. Равновесия между X_i можно выразить через константы диспропорционирования K_i , которые будут служить критерием устойчивости данной промежуточной формы. При этом предполагается, что K_i имеет конечную величину, отличную от нуля:

$$K_1 = \frac{X_2^2}{X_1 X_3}, \quad K_2 = \frac{X_3^2}{X_2 X_4}, \quad \dots, \quad K_{n-2} = \frac{X_{n-1}^2}{X_{n-2} X_n}. \quad (2)$$

По аналогии с двухэлектронным процессом [2, 3] для N -электронной электродной реакции выражения предельного тока i_d и тока в любой точке полярографической волны i_0 при условии эквивалентности коэффициентов диффузии всех форм и наличия в объеме раствора только формы X_1 можно записать в следующем виде:

$$i_d = Ng(x_1 + x_2 + \dots + x_n) = Ng \sum_{i=1}^n x_i, \quad (3)$$

$$i_0 = g[x_2 + 2x_3 + 3x_4 + \dots + (n-1)x_n] = g \sum_{i=1}^n (i-1)x_i, \quad (4)$$

где x_i — поверхностные концентрации X_i , g — константа.

Зависимость потенциала от отношений поверхностных концентраций (уравнения Нернста) может быть выражена так:

$$\begin{aligned} \frac{x_1}{x_2} &= \exp\left[\frac{F}{RT}(E - E_{1/2}^I)\right], \\ \frac{x_2}{x_3} &= \exp\left[\frac{F}{RT}(E - E_{1/2}^{II})\right], \\ &\dots \\ \frac{x_{n-1}}{x_n} &= \exp\left[\frac{F}{RT}(E - E_{1/2}^{n-1})\right]. \end{aligned} \quad (5)$$

Из (5) следует, что отношение x_1/x_n равно

$$\frac{x_1}{x_n} = \exp\left[\frac{NF}{RT}\left(E - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E_{1/2}^i\right)\right] = P, \quad (6)$$

где $N=n-1$ (N — количество электронов, принимающих участие в электродной реакции).

Выразив x_i через константы диспропорционирования K_i и P и подставив их значения в уравнения (3) и (4), можно найти общее выражение, связывающее отношение $\frac{i_0}{i_d}$ с K_i и P :

$$\frac{i_0}{i_d} = \frac{1}{N} \cdot \frac{\sum_{j=1}^N j \cdot \frac{\prod_{i=1}^N K_i^{j(N-i)/N}}{P^{j/N} \prod_{i=1}^j K_i^{j-i}}}{1 + \sum_{j=1}^N \frac{\prod_{i=1}^N K_i^{j(N-i)/N}}{P^{j/N} \prod_{i=1}^j K_i^{j-i}}} \quad (7)$$

При $N=2$ выражение (7) сводится к уравнению, полученному в работе [1] для двухэлектронного процесса, при образовании, соответственно, одного промежуточного соединения:

$$\frac{i_0}{i_d} = \frac{1}{2} \cdot \frac{2 + K^{1/2} P^{1/2}}{1 + P + K^{1/2} P^{1/2}} \quad (8)$$

В работе [4] при обсуждении роли соединений низших валентностей в процессах химического восстановления окислов металлов указывается, что в отличие от высших окислов, термодинамическая прочность которых с ростом температуры падает, устойчивость многих субокислов, наоборот, повышается. По-видимому, данные свойства можно распространить и на другие классы соединений. Поэтому наши дальнейшие рассуждения и выводы в большей степени будут относиться к области высокотемпературной электрохимической кинетики, а именно, к расплавленным электролитам.

В качестве примера рассмотрим случай четырехэлектронного процесса, что представляет интерес для изучения кинетики катодного восстановления элементов четвертой группы.

Уравнение (7) при $N=4$ приобретает следующий вид:

$$Z = \frac{i_0}{i_d} = \frac{1}{4} \times \frac{4 + K_1^{3/4} K_2^{1/2} K_3^{1/4} P^{3/4} + 2K_1^{1/2} K_2 K_3^{1/2} P^{1/2} + 3K_1^{1/4} K_2^{1/2} K_3^{3/4} P^{1/4}}{1 + P + K_1^{3/4} K_2^{1/2} K_3^{1/4} P^{3/4} + K_1^{1/2} K_2 K_3^{1/2} P^{1/2} + K_1^{1/4} K_2^{1/2} K_3^{3/4} P^{1/4}} \quad (9)$$

Как следует из зависимости (9), при $K_1, K_2, K_3 \rightarrow 0$ и конечных значениях P величина $Z = \frac{1}{1+P}$ (уравнение Гейровского—Ильковича), что соответствует одностадийному четырехэлектронному процессу (рис. 1, кривая 1). Расчеты по уравнению (9) были выполнены с применением ЭВМ МИР-2. На рис. 1 приведены зависимости $Z(\ln P)$ при $K_1 = K_2 = K_3 = K$ в интервале $10^{-4} \leq K \leq 10^4$. Полярографическая кривая 1 получена при значениях $K = 10^{-4}$ и 10^{-2} . В этом случае зависимость $Z(\ln P)$ практически не отличается от одностадийной четырехэлектронной волны. С увеличением констант диспропорционирования (кривые 2, 3 для $K=1$ и 10 соответственно) наклон зависимостей уменьшается, однако перегибов еще не наблюдается. Анализ кривой 2 ($K=1$) в координатах $\ln \left(\frac{1}{Z} - 1\right) - \ln P$ показывает, что наклон зависимости в прямолинейной области соответствует $\sim N=2$. Подобное

расхождение с ожидаемым наклоном обычно относили к активационной поляризации (замедленности стадии разряда) и вводили кинетический коэффициент переноса α ($0 < \alpha < 1$), имеющего для многоэлектронного процесса не вполне ясный физический смысл. В нашем случае процесс обратим по определению. Поэтому при экспериментальном изучении электродных процессов заключение о необратимости

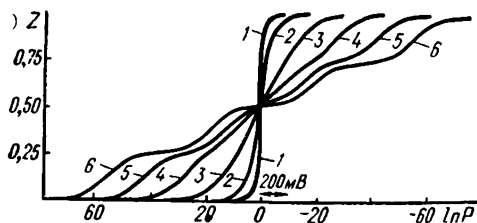


Рис. 1. Зависимости $Z(\ln P)$ при $K_1=K_2=K_3=K$.

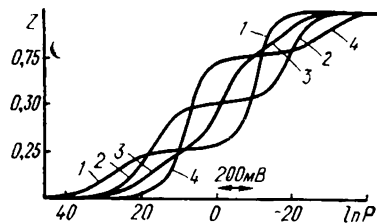


Рис. 2. Зависимости $Z(\ln P)$ при различных значениях констант диспропорционирования промежуточных форм.

электрохимической реакции на основании уменьшения наклона полярографической кривой относительно ожидаемого нуждается в дополнительных доказательствах.

Заметные искажения кривой появляются в интервале значений констант диспропорционирования $10 < K < 10^3$. Кривая 4 соответствует случаю, когда $K=10^2$, и кривая 5— $K=10^3$. Полное разделение на одноэлектронные волны достигается при $K=10^4$ (кривая 6). Величины констант равновесия, при которых начинают проявляться искажения кривых, совпадают с данными работ [1, 5] для двухэлектронного процесса в условиях полярографии и хронопотенциометрии соответственно.

С возрастанием термодинамической устойчивости промежуточных форм расширяется область потенциалов разряда, которая, как видно из рис. 1, в выбранном интервале $0,01 \leq Z \leq 0,99$ (значения $\ln P$ вычислены для 700°) при $K=10^{-4}$ составляет $\sim 0,2$ В, а при $K=10^4$ увеличивается до $\sim 2,9$ В. Последняя величина близка к напряжению разложения галогенидов щелочных металлов [6]. Очевидно, что для пяти- и шестиэлектронного процессов, в случае образования стабильных промежуточных форм, указанная область потенциалов еще более расширится и соответственно увеличится тенденция к взаимодействию между разряжающимися промежуточными соединениями и молекулами растворителя. Это также должно влиять на ход полярографической кривой, причем, по-видимому, тем больше, чем выше степень окисления разряжающегося элемента и устойчивее его соединения низшей валентности.

Проведенный выше анализ относился к частному случаю, когда константы равновесия были равны.

Представляло интерес рассмотреть ход зависимостей $Z(\ln P)$ при образовании промежуточных соединений с различной термодинамической устойчивостью их. Некоторые примеры полярограмм для различных значений констант приведены на рис. 2. Кривые 1 и 4 соответствуют случаю, когда первое ($K_1=10^4$, $K_2=1$, $K_3=1$) или третье ($K_1=1$, $K_2=1$, $K_3=10^4$) промежуточное соединение более устойчивое, чем два других. При этом на каждой кривой наблюдается по две волны — одно- и трех- и трех- и одноэлектронная соответственно.

При образовании средней формы более устойчивой, чем две другие ($K_1=1$, $K_2=10^4$, $K_3=1$) полярографическая кривая характеризуется двумя двухэлектронными волнами (кривая 2). И, наконец, при значении констант $K_1=10^2$, $K_2=1$, $K_3=10^2$ (кривая 3), то есть для случая, когда средняя форма менее устойчивая, наблюдаются три волны: пер-

вая и третья — одноэлектронные, вторая — двухэлектронная. Следует отметить, что термины «одноэлектронная» и т. д. носят приближенный характер, так как вследствие наложения волн они более или менее искажены.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что, если при изучении реального N-электронного процесса в условиях полярографии наблюдаются, например, две L- и (N—L)-электронные волны, то это еще не означает, что протекает двухстадийный процесс с переносом L- и (N—L)-электронов на каждой из них. Вероятнее всего, процесс осуществляется через N одноэлектронных стадий, поскольку одновременный перенос даже двух электронов в одном элементарном акте с позиций современной теории представить довольно сложно [7].

Применение полярографического метода в случае образования нестабильных промежуточных форм не может дать исчерпывающей информации о процессе.

На наш взгляд, окончательный вывод о реальной кинетической схеме можно сделать, используя комплекс релаксационных методов. Для этого необходимы дальнейшие теоретические исследования многоэлектронных электродных процессов для случая неустановившихся равновесий химических и электрохимических стадий.

1. *Bradička R.* Die zweistufige reversible Elektroreduktion unter entstehung von Semichinonen und ihren Dimeren an der Quecksilbertropfenelektrode.— *Z. Elektrochem.*, 1941, **47**, N 4, S. 314—326.
2. *Vlček A. A.* Relations between the electronic structure and polarographic behavior of inorganic depolarizers. III. Electrode processes involving unstable intermediates.— *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1957, **22**, N 6, p. 1736—1746.
3. *Ružic I.* Logarithmic analysis of two overlapping d. c. polarographic waves. II. Multistep electrode reaction.— *J. Electroanal. Chem.*, 1970, **25**, N 1, p. 144—147.
4. *Взаимодействие окислов металлов с углеродом* / В. П. Елютин, Ю. А. Павлов, В. П. Поляков, С. Б. Шеболдаев.— М.: Металлургия, 1976.— 359 с.
5. *Андрийко А. А., Чернов Р. В.* К теории хронопотенциометрии многоэлектронных электрохимических реакций.— *Укр. хим. журн.*, 1980, **46**, № 12, с. 1257—1264.
6. *Делимарский Ю. К.* Электрохимия ионных расплавов.— М.: Металлургия, 1978.— 248 с.
7. *Воротынцев М. А., Кузнецов А. М.* К теории электрохимических реакций с переносом нескольких электронов.— *Электрохимия*, 1970, **6**, № 2, с. 208—211.

Институт общей и неорганической химии АН УССР,
Киев

Поступила 04.02.83

УДК 541.135.6

ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ MoO_4^{2-} В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

В. И. Шаповал, В. И. Тараненко, Н. Н. Ускова, Г. С. Семенова

Реализация практически важных процессов электролитического получения покрытий молибдена или вольфрама либо из соответствующего металла требует знания кинетики и механизма процессов, протекающих на аноде.

Исследованию анодного процесса в молибдат- и вольфраматсодержащих расплавах на молибденовых и вольфрамовых электродах посвящены работы [1, 2]. Анодные процессы на инертном электроде в таких системах не исследованы. Поэтому нами изучены анодные процессы на электродах из стеклоглерода СУ-2500 в молибдатсодержащих расплавах в условиях изменяющихся кислотно-основных свойств электролита.