

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

ЧАСТЬ I. ВВЕДЕНИЕ. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕ ТОК
ЗАРЯЖЕНИЯ ПЛАТИНЫ

Н. ЛОХОНЯИ—И. ЛИПОВЕЦ—К. ШЕХТЕР*

Кафедра Неорганической химии Будапештского Технического Университета

Поступило: 12 октября 1978 г.

Представлено: доц. д-р Й. Надь

Термические явления, сопровождающие электродные процессы, можно разделить на две группы: на процессы, связанные с необратимым тепловыделением и на процессы, связанные с обратимым тепловыделением. Под обратимым количеством тепла мы понимаем поглощение тепла, происходящее без перенапряжения, а под необратимым количеством тепла — тепло, выделяющееся в результате перенапряжения.

Классическая термодинамика определяет связь только относительно суммы обратимых теплот, выделяющихся на двух электродах. Это — хорошо известное уравнение Гиббса — Гельмгольца

$$-zFE = \Delta H - \left(zF \frac{dE}{dT} \right) \cdot T$$

где второй член правой стороны равняется количеству обратимо выделяющегося тепла на двух электродах

$$Q_r = T \cdot \Delta S = zF \cdot T \frac{dE}{dT}$$

Количество тепла, рассчитанное из температурной зависимости электродвижущей силы гальванического элемента равняется сумме тепла, выделяющегося на катоде и на аноде. Например, в случае электролиза раствора нитрата серебра на серебряных электродах в случае обратимого процесса количества тепла, выделяющиеся на катоде и на аноде равны, но имеют обратный знак. Уравнение Гиббса-Гельмгольца выражает сумму теплот, выделяющихся на двух электродах, что в нашем примере равняется нулю. Количество обратимого тепла, возникающего на отдельных электродах, может быть — в зависимости от направления процесса — и положительным, и отрицательным.

* Химическое Академическое Исследовательское Общество, Будапештский Технический Университет.

Количество обратимого тепла в случае электродных реакций [1] состоит из двух частей, а именно: 1) из члена $T \cdot \Delta S$, связанного с изменением энтропии электродной реакции и 2) из так называемых теплот переноса. Эти два члена обратимого тепла не могут быть определены в отдельности, ни рассчитаны из экспериментальных данных, а может быть определена только их сумма.

Второй член обратимого количества тепла — тепло переноса, которое является типичной необратимой термодинамической величиной. Согласно термодинамике необратимых процессов и в случае изотермического переноса материала возникает тепловой поток. Количество тепла, проходящее через данную поверхность (J_q) в изотермическом случае является пропорциональным количеству вещества (числу его молей J_k), диффундирующему через поверхность.

$$J_q = \Sigma Q_k^* J_k$$

где Q_k^* — теплота переноса k -ого компонента, которая может быть и положительной, и отрицательной. (Величины J_q и J_k обычно относятся к единице поверхности за единицу времени, однако вышеуказанное уравнение действительно и для любой поверхности и любого времени).

Если, например, в металле течет электрический ток, то поток электронов сопровождается потоком тепла и в изотермическом случае.

$$J_q = Q_e^* \cdot J_e = - \frac{Q_e^*}{F} \cdot i$$

Однако, этот поток тепла не наблюдается в гомогенном металле, потому что энергия, переданная электронами в данном объеме проводника и энергия, унесенная электронами, как раз компенсируют друг друга. Но тепло переноса электронов проявляется в таком случае, если электрический ток проходит через поверхность двух различных металлов. Это — хорошо известная теплота Пельтье.

Каждый ион раствора-электролита принимает участие в транспорте электрического заряда, поэтому на поверхности электрода выделяется не только тепло переноса разряжающегося иона, но и тепло переноса всех ионов, проходящих к поверхности. В то же время, уходящие ионы уносят количество энергии, соответствующее своим теплотам переноса.

Значит, количество обратимого тепла, выделяющегося на электроде (теплота Пельтье) зависит не только от теплоты переноса ионов, участвующих в электродной реакции, но и от теплот переноса всех ионов, находящихся в растворе.

Для непосредственного измерения выделяющегося на электроде обратимого тепла известно мало опытных данных. [2, 3, 4]. Однако, на основе

дифференциальной термоэлектродвижущей силы термогальванического элемента можно рассчитать [1]

$$Q_r = T \cdot zF \frac{\partial \varepsilon_{Tg}}{\partial T}$$

поэтому это значение для многих электродных реакций хорошо известно.

В случае необратимых, т. е. происходящих со значительным перенапряжением электродных процессов, кроме обратимого тепла выделяется дальнейшее количество тепла, что — относя к единице времени — равняется произведению перенапряжения и силы тока. Количество тепла, выделяющееся необратимо — в противоположность обратимому — всегда является положительным. Если одновременно происходит не одна, а несколько электродных реакций, тогда количество необратимого тепла, выделяющееся за единицу времени равняется сумме произведений перенапряжения (η_k) и частичной плотности тока (i_k) отдельных электродных реакций.

$$\frac{dQ_i}{dt} = \sum \eta_k \cdot i_k$$

Экспериментальное определение тепла, выделяющегося на электродах затруднено тем, что термическое разделение двух электродов — неосуществимо. Определение осложняется также выделяющимся в растворе-электролите теплом Джоуля.

Термические эффекты, сопровождение ток заряжения платины

В излагаемом ниже опыте мы наблюдали термический эффект, сопровождающий ток заряжения платинового электрода — порошка с большой поверхностью. В этих экспериментах мы старались определить не количество выделяющегося тепла, а только местное изменение температуры на поверхности электрода.

Поляризуя платиновый электрод током постоянной силы, потенциал электрода изменяется в зависимости от времени, т. е. в зависимости от количества перенесенного заряда. На основе кривой заряжения можно сделать выводы относительно состояния поверхности платинового электрода [5, 6]. Снятие кривой заряжения проводилось нами с тем изменением, что измерение потенциала платины проводилось параллельно с измерением температуры платинового порошка при помощи термистора.

В наших экспериментах регистрировалось изменение температуры порошкообразного платинового электрода, погруженного в двухмолярный раствор серной кислоты в результате тока заряжения (рис. 1). Платина была высажена из гексахлоро-платината с формальдегидом в щелочной среде.

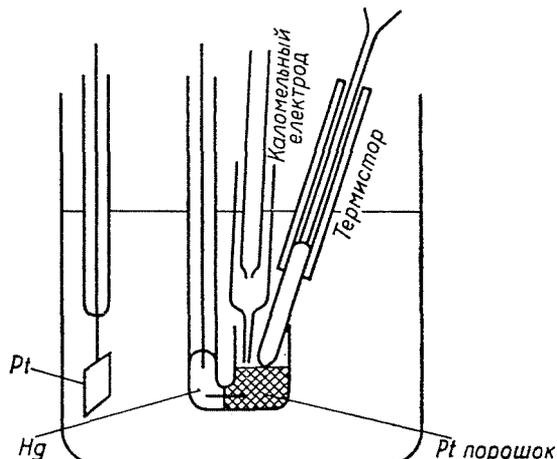


Рис. 1. Схема измерительной ячейки

Приблизительно 0,2 г платинового порошка было помещено в U — образный стеклянный сосуд, в который был запаян платиновый контакт, и который через боковую трубку был присоединен к источнику тока. Противозлектродом служил электрод из платиновой пластинки, а в качестве электрода референции — 0,1 н каломельный электрод.

Контакт между каломельным электродом и платиновым порошком осуществляется через мостик, заполненный серной кислотой и заканчивающийся напильяром. Термовоспринимающий цоколь термистора также соприкасался с поверхностью платинового порошка. Вся ячейка была помещена в малогабаритный сосуд Дьюара (в термос). Платиновый порошок уплотнялся с целью воспроизводимости опытов.

Платина была заряжена гальваностатически, силой тока 20 мА в анодном направлении, затем, повернув направление тока — в катодном направлении. В качестве источника тока нами использовался потенциостат типа Р. S. — 2.3, производства ГДР, который был использован в качестве гальваностата. Электродный потенциал порошкообразного платинового электрода был измерен регистрирующим рН-метром типа ОР-207 производства «Раделькис». На рисунке 2 изображена величина потенциала, пересчитанного на водородный электрод, в зависимости от времени. На диаграмме показано также изменение температуры, измеренное термистором. (Разница между самым высоким и самым низким значениями — приблизительно 0,09°C).

Изменение температуры можно объяснить следующим образом. Начальное крутое повышение температуры соответствует экзотермической реакции молекулярного водорода (а).



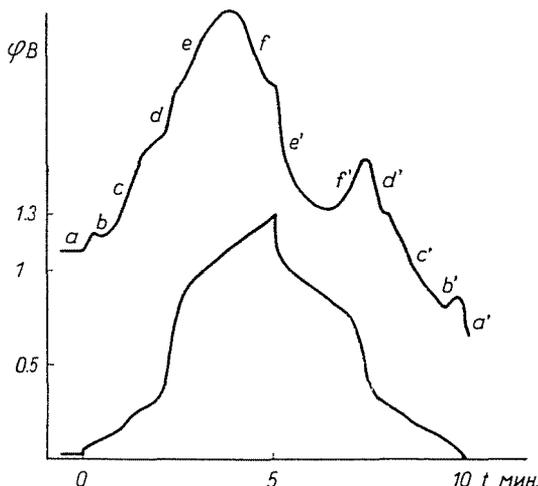


Рис. 2. Кривая заряжения в анодном и катодном направлениях порошкообразного платинового электрода, и изменение температуры, измеренное термистором, соприкасающимся к электродам

В соответствии с этим на катодной ветви можно наблюдать сильное охлаждение (а').

Участок кривой заряжения 0—300 мв соответствует окислению адсорбированного водорода,



первая часть которой между 0 и 100 мв является слабо эндотермической (b), а выше 100 мв — экзотермической (c). На соответствующем участке катодной ветви мы наблюдали обратное изменение температуры (b' и c'), что показывает обратимость процесса.

Выше 300 мв в так называемом участке двойного слоя мы наблюдали определенное повышение температуры (d), а в соответствующей катодной ветви — понижение температуры (d').

Симметрия анодной и катодной ветвей прекращается, однако, в так называемом кислородном участке. Здесь происходит электрохимическая адсорбция кислорода, которая между 900 и 1150 мв является экзотермической (e), а выше 1150 мв — эндотермической (f). Кислород — по нашему мнению — образует два поверхностных окисла, которые различаются по термическому эффекту.

I. первый окисел наблюдается между 900 и 1150 мв (экзотермический)

II. второй окисел наблюдается выше 1150 мв (эндотермический).

И в литературе можно встречать такие мнения [7], согласно которым на поверхности платины образуются различные поверхностные окислы.

При изменении направления тока на обратное, сначала наблюдается охлаждение (e'), т. е. разложение поверхностного окисла типа I и только потом нагревание (f'), что соответствует десорбции окисла типа II. Иначе говоря, поверхностный окисел типа I (образовавшийся экзотермически) образуется и восстанавливается легче. Поверхностный окисел типа II (образовавшийся эндотермически) образуется после образования окисла типа I и восстанавливается только после его разложения.

Наши представления о двух различных поверхностных окислах поддерживаются и тем фактом, что если заряд платинового электрода переключается в катодный до достижения 1150 мВ, — т. е. делается возможным образование только окисла типа I (экзотермического) — тогда в катодной ветви, на месте кислородного участка наблюдается только охлаждение.

Резюме

В работе дается краткий обзор термических явлений, сопровождающих электродные реакции.

Параллельно со снятием кривой заряжения платины авторами измерялась и температура платинового электрода с помощью термистора. На основе изменения температуры можно сделать выводы относительно процессов, происходящих на поверхности электрода.

Авторами установлено, что в рассмотренной области потенциалов — при адсорбции кислорода возникают поверхностные окислы двух типов. Окисел, образующийся при потенциале до 1150 мВ, является обратимым, а окисел, образующийся выше 1150 мВ — необратимым.

Литература

1. AGAR, J. N.: Thermogalvanic Cells. Adv. in Electrochem. Engineering, Vol. 3. p. 42. Interscience Publ. 1963
2. LANGE, E.—MANHEIM, J.: Z. physik. Chem. A150, 177 (1930)
3. LANGE, E.—HESSE, TH.: Z. Elektrochem., 38, 428 (1932), 39, 374 (1933)
4. LANGE, E.: Handbuch der experimental. Physik. Band 12. Akad. Verlag, Leipzig 1933, S. 327
5. Фрумкин, А. Н.—Багоцкий, В. С.—Йофа, З. А.—Кабанов, Б. Н.: Кинетика электродных процессов, стр. 42. Изд. Моск. Университета 1952.
6. DELAHAY, P.: Double Layer and Electrode Kinetics. Interscience Publ. N. Y. p. 248
7. ERDEY-GRÜZ, T.—HORÁNYI, Gy.—SZETEY, Z.: A kémia újabb eredményei, том 35, стр. 171. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1977

Dr. Nándor LOHONYAI	} H-1521, Будапешт, Венгрия
Dr. Iván LIPOVETZ	
Dr. Klára SCHÄCHTER	