

# Х И М И И

Ф. МИОМАНДР, С. САДКИ,  
П. ОДЕБЕР, Р. МЕАЛЛЕ-РЕНО

## Электрохимия



ТЕХНОСФЕРА



# М И Р Х И М И И

Ф. МИОМАНДР, С. САДКИ,  
П. ОДЕБЕР, Р. МЕАЛЛЕ-РЕНО

## Электрохимия

Перевод с французского  
В.Н. Грасевича  
под редакцией  
д.х.н. Ю.Д. Гамбурга,  
д.х.н. В.А. Сафонова

ТЕХНОСФЕРА  
Москва  
2008

**Ф. Миомандр, С. Садки, П. Одебер, Р. Меалле-Рено**

**Электрохимия**

**Москва:**

**Техносфера, 2008. – 360с. ISBN 978-5-94836-160-4**

В книге рассмотрены все аспекты электрохимии – от теоретических основ до практического использования. Курс охватывает 3 большие части. В первой представлены основные концепции электрохимии с точки зрения термодинамики – от кинетики до переноса вещества. Во второй дается обзор наиболее широко используемых технических средств как в рамках электрохимического анализа, так и с целью изучения механизмов протекания реакции. В третьей рассмотрены неорганический и органический синтез, источники тока, сенсоры, вопросы коррозии, а также выполнен анализ механизмов электрохимических реакций.

Книга адресована специалистам, студентам высшей школы и преподавателям, желающим усовершенствовать свои знания.

## **ÉLECTROCHIMIE**

### **Des concepts aux applications**

Cours, travaux pratiques et problèmes corrigés

*Fabien Miomandro*  
Maître de conférences à l'ENS Cachan

*Saïd Sadki*  
Professeur à l'université Joseph Fourier de Grenoble (IJT 1)  
et chercheur au DRFCM du CEA de Grenoble,  
UMR5819-SprAM (CEA-CNRS-UJF)

*Pierre Audebert*  
Professeur à l'ENS Cachan

*Rachel Miallet-Renault*  
Professeur agrégée à l'ENS Cachan

Préfacé par  
*Christian Amatore*  
Professeur à l'ENS Ulm et à l'université Pierre-et-Marie Curie  
Directeur de Recherche au CNRS, Membre de l'Institut, Académie des Sciences

DUNOD

© Dunod, Paris 2005

© 2008, ЗАО "РИЦ "Техносфера" перевод на русский язык,  
оригинал-макет, оформление

**ISBN 978-5-94836-160-4**

**ISBN 2 10 007088 6 (франц.)**

## Мы предлагаем:

- Разработку и изготовление нестандартного гальванического оборудования для нанесения хромовых покрытий.
- Комплексную модернизацию Вашего гальванического цеха с учетом современных требований к оборудованию и технологиям.
- Технологию и оборудование хромирования методом гальванохонингования с получением зеркальных покрытий с толщиной до 500 мкм.
- Нанесение хромовых покрытий на крупногабаритные тела вращения (L до 21000 мм,  $\varnothing$  до 600 мм) и восстановление покрытий прессформ на нашей производственной базе.

## Наше предприятие образовано в 1991 году на базе ФГУП "Центральный научно-исследовательский институт материалов" (ЦНИИМ)

и имеет многолетний преемственный опыт в области электрохимической обработки и нанесения хромовых покрытий, базирующийся на разработках оборонного значения. В состав нашей фирмы вошли специалисты-разработчики электрохимических технологий, износостойкого твёрдого хромирования и финишной обработки, применяющихся на изделиях оборонной промышленности.



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ

г. Санкт-Петербург

ГАЛЬВАНОХРОМ  
GALVANOCHROME



Более подробную информацию  
Вы можете получить:  
на нашем сайте [www.galvanochrom.ru](http://www.galvanochrom.ru)  
по электронной почте  
[manager@galvanochrom.ru](mailto:manager@galvanochrom.ru)  
по телефонам +7 (812) 336-93-82  
+7 (812) 226-03-63

# Содержание

Введение .....	16
Предисловие .....	19
Предисловие редакторов перевода .....	21
Принятые обозначения .....	22
<b>Часть I. Основы</b>	
<b>Глава 1</b>	
Введение .....	28
1.1. Окислители и восстановители .....	30
1.1.1. Определения .....	30
1.1.2. Прогнозирование окислительно-восстановительных свойств ...	31
1.1.3. Понятие о степени окисления (окислительном числе) элемента .....	37
1.2. Электрод и электродный потенциал .....	39
1.2.1. Определения .....	39
1.2.2. Энергия Ферми и абсолютный потенциал электрода .....	39
1.3. Электрохимический потенциал .....	42
1.3.1. Энергия Ферми и химический потенциал .....	42
1.3.2. Определение электрохимического потенциала .....	42
1.3.3. Электрохимический потенциал электрона .....	43
1.4. Электрохимическая реакция .....	44
1.5. Гальванический элемент .....	45
1.5.1. Определение .....	45
1.5.2. Напряжение элемента и относительный потенциал электрода .....	46
1.5.3. Гальванические элементы и электролизеры .....	48
Литература .....	51
<b>Глава 2</b>	
Растворы электролитов .....	52
2.1. Растворители и растворяемые вещества .....	52
2.1.1. Определения .....	52
2.1.2. Образование раствора электролита .....	53
2.1.3. Диэлектрическая постоянная $\epsilon_r$ растворителя .....	55
2.1.4. Межмолекулярные связи .....	56



современная концепция

**ГАЛЬВАНИТ**

гальванических производств

[www.galvanit.ru](http://www.galvanit.ru)

**ЗАО "Гальванит"**

[info@galvanit.ru](mailto:info@galvanit.ru)

### Виды деятельности

- ⌚ Промышленный выпуск блескообразующих и специальных композиций ГАЛЬВАНИТ® для гальванохимических процессов, производимых на базе Европейского сырья.
- ⌚ Поставки продукции производства Литвы (Likonda®, Limeda®).
- ⌚ Комплексные поставки сопутствующей химии и анодных материалов.
- ⌚ Поставки Европейского оборудования для гальванических производств.
- ⌚ Проектные и внедренческие работы, технологическое сопровождение процессов и консультационные услуги.

### Процессы ГАЛЬВАНИТ®:

- ГАЛЬВАНИТ GC-01 - холодное химическое обезжиривание
- ГАЛЬВАНИТ АЛГ-3 - холодное электрохимическое обезжиривание
- ГАЛЬВАНИТ 3-Cr-MT - голубая пассивация цинка на основе Cr<sup>3+</sup>
- ГАЛЬВАНИТ П8-Zn - радужная пассивация цинка
- ГАЛЬВАНИТ П3-Zn - чёрная пассивация цинка
- ГАЛЬВАНИТ F-18 - холодное химическое чернение стали
- ГАЛЬВАНИТ Zn-SK45 - блестящее слабокислое цинкование
- ГАЛЬВАНИТ Zn-SL20 - блестящее щелочное цинкование
- ГАЛЬВАНИТ Ni-BC60 - блестящее никелирование
- ГАЛЬВАНИТ Ni-ПС - полублестящее никелирование
- ГАЛЬВАНИТ Ni-P - химическое никелирование
- ГАЛЬВАНИТ Cu-332 - блестящее сернокислое меднение
- ГАЛЬВАНИТ Sn-5R - блестящее сернокислое оловянирование
- ГАЛЬВАНИТ Sn-Bi - блестящее покрытие олово-висмут
- ГАЛЬВАНИТ ОС 10-65 - блестящее покрытие олово-свинец
- ГАЛЬВАНИТ Cr-4 - декоративное и твёрдое хромирование
- ГАЛЬВАНИТ VS - беспалладиевая металлизация диэлектриков

- ⌚ Наша компания имеет собственную научную и производственную базу.
- ⌚ Осуществляется входной/выходной контроль продукции.
- ⌚ **Особые условия для дилеров.**
- ⌚ При комплексном обслуживании клиентов по добавкам, сопутствующей химии и анодным материалам с нашей стороны ведётся постоянный технологический надзор за производством, а также возможна сдача в аренду либо в безвозмездное пользование оборудования (насосы, фильтровальные установки, счётчики ампер-часов и др.).

107258, г. Москва, ул. 1-я Бухвостова, д. 12/11, корп. 53  
тел./факс: (495) 225-35-49 (многоканальный)  
<http://www.galvanit.ru> e-mail: [info@galvanit.ru](mailto:info@galvanit.ru)

2.2.	Подвижность ионов в растворе .....	58
2.2.1.	Определения .....	58
2.2.2.	Числа переноса .....	58
2.3.	Электрическая проводимость $G$ и удельная проводимость $\kappa$ раствора .....	60
2.3.1.	Принцип действия кондуктометра .....	60
2.3.2.	Определения основных величин .....	60
2.4.	Сильные и слабые электролиты .....	62
2.5.	Теория Дебая–Хюккуля .....	64
2.5.1.	Введение .....	64
2.5.2.	Расчет объемной плотности заряда .....	64
2.5.3.	Расчет электростатического потенциала .....	65
2.5.4.	Расчет коэффициента активности .....	66
	<b>Литература</b> .....	67
	<b>Глава 3</b>	
	<b>Термодинамика электрохимических реакций</b> .....	68
3.1.	Фарадеевские и нефарадеевские процессы .....	68
3.2.	Нефарадеевские процессы: моделирование двойного электрического слоя .....	69
3.2.1.	Модель Гельмгольца .....	70
3.2.2.	Модель Гуи – Чапмена .....	70
3.2.3.	Модель Штерна .....	73
3.2.4.	Измерение емкости двойного слоя и потенциала нулевого заряда .....	74
3.3.	Электрохимическое равновесие на границе раздела металл раствор .....	75
3.3.1.	Напоминание о химических равновесиях в гомогенной фазе .....	75
3.3.2.	Условие электрохимического равновесия .....	77
3.4.	Выражение электродного потенциала при электрохимическом равновесии: уравнение Нернста .....	78
3.4.1.	Обоснование уравнения Нернста .....	78
3.4.2.	Аналогия с соотношением Гульдберга и Вааге .....	80
3.4.3.	Электрохимическая реакция и электрохимическое равновесие .....	80
3.4.4.	Численное выражение закона Нернста .....	81
3.5.	Прикладные аспекты электрохимических равновесий .....	82
3.5.1.	Выражение для напряжения электрохимической ячейки ...	82
3.5.2.	Выражение для потенциала жидкостного соединения .....	84

# НОВЫЕ КНИГИ

ПО ТЕХНИЧЕСКИМ И ЕСТЕСТВЕННЫМ НАУКАМ  
ДЛЯ СТУДЕНТОВ И СПЕЦИАЛИСТОВ

ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «ТЕХНОСФЕРА»

WWW.TECHNOSPHERA.RU

Наименование	Величина	Величина	Величина
Итого	Величина	Величина	Величина
<b>Физико-математические науки</b>			
1. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
2. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
3. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
4. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
5. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
6. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
7. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
8. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
9. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
10. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
<b>Математика</b>			
11. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
12. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
13. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
14. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
15. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
16. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
17. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
18. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
19. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
20. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
<b>Физика</b>			
21. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
22. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
23. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
24. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
25. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
26. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
27. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
28. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
29. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
30. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
<b>Химия</b>			
31. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
32. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
33. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
34. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
35. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
36. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
37. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
38. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
39. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100
40. Голубев, С.И. Уравнения Лапласа и их приложения	100	100	100



**ТЕХНОСФЕРА**  
ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР

125319, г. Москва, а/я 594

Тел. (495) 234-0110

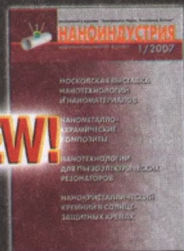
Факс (495) 956-3346

E-mail: knigi@technosphera.ru

http://www.technosphera.ru

Новый российский журнал «ФОТОНИКА» посвящен оптическим системам любого типа (электрооптическим, оптоволоконным, лазерным, полностью оптическим), их элементам и технологиям.

Журнал «НАНОИНДУСТРИЯ» — новое периодическое издание ИЦ «Техносфера», охватывающее наноматериалы, наноэлектронику, нанодатчики и наноустройства, диагностику наноструктур и наноматериалов, нанобиотехнологию и применение нанотехнологий в медицине.



**NEW!**




3.6.	Влияние различных факторов на равновесный потенциал .....	86
3.6.1.	Роль температуры .....	86
3.6.2.	Влияние pH .....	86
3.6.3.	Влияние химического равновесия на электрохимическую реакцию .....	88
<b>Литература .....</b>		<b>90</b>
<b>Глава 4</b>		
<b>Кинетические аспекты электрохимической реакции .....</b>		<b>91</b>
4.1.	Гомогенная кинетика .....	91
4.1.1.	Определения .....	91
4.1.2.	Механизмы реакций; понятие переходного состояния .....	92
4.1.3.	Закон Аррениуса и постулат Хаммонда .....	93
4.2.	Скорость электрохимической реакции .....	94
4.2.1.	Определения .....	94
4.2.2.	Соглашение о знаке тока .....	95
4.2.3.	Закон скорости .....	96
4.3.	Теория электрохимической кинетики: закон Батлера – Фольмера .....	97
4.3.1.	Роль потенциала электрода в кинетике .....	97
4.3.2.	Модель Батлера–Фольмера .....	98
4.4.	Механизмы электрохимических реакций .....	101
4.4.1.	Существование химических реакций, связанных с электронным переносом .....	101
4.4.2.	Механизм «внешнесферного» электронного переноса .....	104
4.4.3.	Теоретическое обоснование переноса электрона: модель Маркуса .....	105
4.4.4.	Приближение, основанное на распределении энергетических уровней .....	109
<b>Литература .....</b>		<b>111</b>
<b>Глава 5</b>		
<b>Перенос вещества .....</b>		<b>113</b>
5.1.	Различные способы переноса .....	113
5.2.	Общее уравнение переноса Нернста–Планка .....	114
5.2.1.	Феноменологическое уравнение .....	114
5.2.2.	Общее уравнение Нернста – Планка .....	115
5.3.	Миграция .....	117
5.3.1.	Выражение для закона Ома .....	117
5.3.2.	Числа переноса .....	118
5.3.3.	Фоновый электролит .....	119

5.4. Диффузия .....	120
5.4.1. Установившийся режим.....	122
5.4.2. Переходный режим.....	123
<b>Литература .....</b>	<b>125</b>
<b>Глава 6</b>	
<b>Стационарные кривые плотность тока — потенциал.....</b>	<b>126</b>
6.1. Роль переноса вещества в общей кинетике электрохимической реакции .....	126
6.1.1. Качественный аспект .....	126
6.1.2. Количественный аспект .....	128
6.1.3. Системы обратимые, квазиобратимые и необратимые .....	130
6.2. Обратимые системы .....	131
6.2.1. Уравнение кривой $i(E)$ .....	131
6.2.2. Свойства кривой $i(E)$ .....	133
6.3. Системы без ограничений по массопереносу .....	135
6.3.1. Уравнение кривой $i(E)$ .....	135
6.3.2. Свойства кривой $i(E)$ .....	137
6.3.3. Влияние кинетических параметров на форму кривой $i(E)$ ....	137
6.4. Квазиобратимые и необратимые системы.....	139
6.4.1. Уравнение поляризационной кривой.....	139
6.4.2. Свойства поляризационной кривой .....	140
6.4.3. Влияние кинетических параметров на форму кривой $i(E)$ ....	142
<b>Литература .....</b>	<b>143</b>
<b>Часть II. Методы</b>	
<b>Глава 7</b>	
<b>Аппаратура .....</b>	<b>144</b>
7.1. Электроды .....	144
7.1.1. Индикаторные электроды.....	145
7.1.2. Электроды сравнения .....	148
7.2. Роль потенциостата и трехэлектродной схемы .....	150
7.2.1. Трехэлектродная ячейка.....	150
7.2.2. Принципиальная схема потенциостата .....	151
7.3. Различные измерительные схемы .....	152
7.3.1. Измерения при фиксированном потенциале.....	152
7.3.2. Измерения при задаваемых изменениях потенциала .....	153
7.3.3. Измерения при заданном токе.....	153
<b>Литература .....</b>	<b>154</b>



**АНИОН®**

**Профессиональный контроль водной среды**



рН-метры

Иономеры

Кондуктометры/концентратомеры

Кислородомеры/БПК тестеры

Многопараметровые приборы

Переносная комплект лаборатория «Обь»

[www.anion.su](http://www.anion.su)

E-mail: [anion@risp.ru](mailto:anion@risp.ru)

Тел./факс: (383) 273-47-58, 273-47-59

<b>Глава 8</b>	
<b>Электрохимические методы анализа</b> .....	155
8.1. Введение .....	155
8.1.1. Количественные методы — макроэлектролиз .....	155
8.1.2. Индикаторные методы — микроэлектролиз .....	156
8.1.3. Получение результатов методом титрования .....	157
8.2. Потенциометрия .....	157
8.2.1. Последовательность потенциометрического титрования при нулевом токе (классическая потенциометрия) .....	159
8.2.2. Потенциометрическое титрование с одним индикаторным электродом при малом постоянном токе .....	160
8.2.3. Потенциометрическое титрование с двумя платиновыми электродами при малом задаваемом токе .....	162
8.3. Амперометрия .....	163
8.3.1. Амперометрическое титрование при постоянном потенциале с использованием одного индикаторного электрода .....	163
8.3.2. Аналитические характеристики амперометрического титрования с одним индикаторным электродом .....	165
8.3.3. Амперометрическое титрование с двумя индикаторными электродами (амперометрическое титрование до «мертвой точки») .....	167
8.4. Кулонометрия .....	170
8.4.1. Принцип .....	170
8.4.2. Прямая кулонометрия при постоянном потенциале .....	171
8.4.3. Прямая кулонометрия при постоянном токе .....	175
8.4.4. Кулонометрическое титрование .....	176
8.5. Электрогравиметрический анализ .....	178
8.5.1. Определение условий электролиза .....	178
8.5.2. Фиксирование потенциала с помощью дополнительной системы .....	178
8.5.3. Характерные особенности метода .....	181
<b>Литература</b> .....	181
<b>Глава 9</b>	
<b>Стационарные методы</b> .....	182
9.1. Вольтамперометрия в стационарном режиме на твердом электроде .....	182
9.1.1. Вращающийся дисковый электрод .....	183
9.1.2. Ультрамикроэлектроды .....	185
9.2. Полярографические методы .....	187

9.2.1.	Преимущества полярографического метода .....	187
9.2.2.	Полярография на непрерывно капающем ртутном электроде.....	188
9.2.3.	Импульсная полярография .....	195
9.2.4.	Другие полярографические методы .....	199
9.2.5.	Методы полярографии с накоплением .....	200
9.3.	Области применения и значение стационарных методов .....	201
9.3.1.	Анализ механизмов протекающих реакций .....	202
9.3.2.	Определение концентрации металлических катионов.....	204

<b>Литература</b> .....	204
-------------------------	-----

## **Глава 10**

<b>Нестационарные методы</b> .....	205
------------------------------------	-----

10.1.	Еще раз о явлениях массопереноса.....	205
10.1.1.	Напоминание о потоке вещества.....	205
10.1.2.	Упрощение задачи; второй закон Фика .....	206
10.1.3.	Определение тока; решение электрохимической задачи ....	206
10.2.	Определение и описание принципов методов .....	208
10.2.1.	Линейная и циклическая вольтамперометрия .....	208
10.2.2.	Хроноамперометрия .....	210
10.3.	Общее уравнение переходных процессов в пространстве Лапласа .....	210
10.3.1.	Условие задачи .....	210
10.3.2.	Решение.....	210
10.4.	Хроноамперометрия и циклическая вольтамперометрия обратимых систем .....	212
10.4.1.	Хроноамперометрия: закон Котрелла.....	212
10.4.2.	Циклическая вольтамперометрия: выражение для тока и интерпретация характерных кривых.....	215
10.5.	Необратимые (ненернстовские) системы .....	218
10.5.1.	Хроноамперометрия .....	219
10.5.2.	Циклическая вольтамперометрия .....	219
10.6.	Иные методы исследования переходных процессов .....	220
10.6.1.	Хронопотенциометрия при постоянном токе .....	221
10.6.2.	Двухимпульсная хроноамперометрия .....	223

<b>Литература</b> .....	224
-------------------------	-----

**Часть III. Прикладные аспекты****Глава 11**

<b>Батареи и аккумуляторы</b> .....	225
11.1. Батареи или электрохимические источники тока.....	226
11.1.1. Рассмотрение на примере элемента Даниэля .....	226
11.1.2. Другие коммерческие батареи .....	230
11.2. Перезаряжаемые электрохимические источники тока (аккумуляторы).....	233
11.2.1. Определение .....	233
11.2.2. Условия перезаряжаемости батареи .....	233
11.2.3. Свинцовые аккумуляторы .....	235
11.2.4. Никель-кадмиевый аккумулятор.....	237
11.2.5. Другие типы аккумуляторов .....	238
11.3. Топливные элементы.....	238
<b>Литература</b> .....	240

**Глава 12**

<b>Коррозия</b> .....	241
12.1. Введение .....	241
12.1.1. Природа и типы коррозии .....	241
12.1.2. Скорость электрохимической коррозии .....	243
12.1.3. Прогнозирование коррозии.....	243
12.2. Термодинамический аспект коррозии. Диаграммы Пурбэ .....	244
12.2.1. Построение диаграмм $E = f(\text{pH})$ .....	244
12.2.2. Построение диаграммы потенциал-рН для редокс-пар воды ...	245
12.2.3. Построение упрощенной диаграммы потенциал-рН для железа .....	247
12.2.4. Совместное использование диаграмм $E = f(\text{pH})$ железа и воды .....	250
12.2.5. Прикладные аспекты равномерной коррозии.....	251
12.3. Кинетика электрохимической коррозии.....	253
12.3.1. Отдельный электрод.....	253
12.3.2. Электрод, на котором протекают сопряженные реакции ...	255
12.4. Различные типы неравномерной или гальванической коррозии ...	256
12.4.1. Роль неоднородности в неравномерной коррозии .....	256
12.4.2. Гальваническая коррозия .....	257
12.4.3. Коррозия в условиях дифференциальной аэрации .....	258
12.5. Методы защиты от коррозии.....	260

12.5.1. Нанесение на металлы защитного покрытия (пассивный метод) .....	260
12.5.2. Естественно защищенные от коррозии металлы .....	261
12.5.3. Защита с использованием жертвенного (протекторного) анода.....	262
12.5.4. Катодная защита задаваемым током (активная защита).....	263
12.5.5. Анодная защита.....	263
12.5.6. Использование ингибиторов коррозии .....	264
<b>Литература</b> .....	264

## **Глава 13**

### **Основы органической электрохимии**..... 265

13.1. Механизм процессов .....	265
13.1.1. Определение сопутствующей химической реакции и важнейшие простые схемы реакций .....	265
13.1.2. Несколько простых случаев .....	266
13.1.3. Решение задачи в безразмерных переменных .....	272
13.1.4. Общий случай кинетики: диаграммы для разных областей (зонные диаграммы).....	276
13.2. Важнейшие процессы органического электросинтеза .....	284
13.2.1. Ион-радикалы.....	284
13.2.2. Потенциалы окисления и восстановления соединений и их функциональных групп .....	287
13.2.3. Основные окислительные реакции и образуемые продукты... ..	290
13.2.4. Реакции восстановления .....	295

### **Литература** .....

## **Глава 14**

### **Неорганический электросинтез**..... 302

14.1. Получение металлов.....	302
14.1.1. Из водного раствора.....	302
14.1.2. Сильно электроотрицательные элементы: получение из расплавленной соли или пирометаллургически .....	309
14.2. Электролитическое рафинирование металлов, защита от коррозии.....	316
14.2.1. Электролитическое рафинирование: электрометаллургический метод с растворимым анодом .....	316
14.2.2. Пример защиты от коррозии: электролитическое никелирование.....	318
14.3. Синтез неметаллических соединений.....	319

14.3.1. Производство хлора и соды .....	319
14.3.2. Гипохлорит, хлорат, перхлорат.....	325
14.3.3. Электролиз воды.....	328
14.3.4. Получение марганцевокислого (перманганата) калия .....	331
14.3.5. Электрохимический синтез фтора .....	331
<b>Литература .....</b>	<b>333</b>
<b>Глава 15</b>	
<b>Электрохимические сенсоры.....</b>	<b>334</b>
15.1. Потенциометрические сенсоры.....	334
15.1.1. Принцип работы селективного электрода .....	334
15.1.2. Типы электродов, наиболее употребительных при анализе ....	336
15.2. Амперометрические сенсоры .....	340
15.2.1. Электроды из угольной пасты .....	340
15.2.2. Электроды, модифицированные иономерами .....	341
15.2.3. Другие модифицированные электроды .....	342
15.3. Биосенсоры .....	343
15.3.1. Потенциометрические биосенсоры.....	343
15.3.2. Амперометрические сенсоры .....	343
<b>Литература .....</b>	<b>348</b>
<b>Приложения .....</b>	<b>349</b>
П.1. Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных пар в водных растворах при 25 °С.....	349
П.2. Произведения растворимости при 298 К некоторых твердых веществ .....	351
П.3. Константы кислотности некоторых кислотно-щелочных пар в растворе при 298 К.....	352
П.4. Константы устойчивости комплексных соединений при 298 К ....	353
П.5. Эквивалентные ионные молярные проводимости $\lambda_k^\circ$ (мСм · м <sup>2</sup> /моль) при бесконечном разведении водного раствора при 25 °С .....	354
П.6. Преобразование Лапласа.....	355
<b>Предметный указатель.....</b>	<b>357</b>



## Введение

Можно ли определить то, что в действительности охватывает слово *электрохимия*? Один из ее первых настоящих мэтров великий Майкл Фарадей видел в ней связующее звено между двумя ветвями экспериментальных знаний своей эпохи: физики — науки об энергии и ее преобразованиях и химии — науки о материи и ее преобразованиях. Что же касается Гальвани, он видел в ней дисциплину, владеющую ключом от тайнства жизни, который связывает физику и химию — эти две главные науки о неживой природе и о ее превращениях с тем, что еще предстояло развить и что сегодня мы называем биологией. Более прозаичный Вольта видел в ней первый источник транспортируемой, активируемой, концентрированной или раздробленной, в зависимости от потребности, энергии и, что особенно важно, видимо, неисчерпаемой, учитывая стандарты того времени. Очень скоро, как только гальванический элемент Вольта стал доступным, другие ученые увидели в электрохимии один из первых удобных методов активации молекул и ионов, чтобы получить возможность управления химической энергией, которая сама по себе дает нам возможность доступа только к самым устойчивым веществам. Много позже вместе с полярографией Гейровский наградил ее первыми знаками доблести в аналитической химии, затем возникла молекулярная электрохимия.

Электрохимия непрерывно обогащалась, становилась настоящей многогранной наукой, основные концепции которой объединили целую серию родственных дисциплин. Все они, как в хороших семьях, только слабо взаимодействуют между собой, но при этом часто находятся в очень сильном взаимодействии с множеством других больших экспериментальных наук, особенно на их стыках и на важных направлениях — от биологии до нанотехнологий и наносистем.

Однако что же остается от этого большого научного полотна в большинстве наших произведений, пособий, предназначенных для студентов? В общем — почти ничего. В лучшем случае, исключая данный труд, они нам воссоздают очень хорошие основы электрохимии, но при этом остается вопрос: зачем она нужна? В этих книгах изучается множество вещей, разобщенных как между собой, так и с другими научными направлениями. Кроме того, они мало интересны, поскольку в них ограничиваются изложением материала без объяснения всей его научной значимости. Как же тогда сегодняшний студент может понять, что такие великие ученые, как Дебай и Хюккель, Фик, Нернст, Эйнштейн, и другие могли так проникнуться вдохновением при решении только что изложенных проблем, что доходили даже до рукоприкладства и оскорблений друг друга, как Гуи,

Чапмен и Штерн. Или как Нернст, который возненавидел Эйнштейна после того, как тот решил мучившую Нернста проблему, известную сегодня под примиряющим названием «уравнение Нернста – Эйнштейна». Все ли знают, например, что Фик «придумал» свои уравнения только для того, чтобы понять, каким образом наши кровеносные сосуды более или менее обеспечивают регулярную поставку кислорода ко всей нашей нервной системе?

А вот вездесущий Нернст представлен здесь во всех ипостасях — от предсказания малоинтересных редокс-реакций (так как они были выдуманы исключительно с целью заморочить головы несчастным студентам при расстановке коэффициентов) до гальванических элементов, где цинизм доходит до того, что положительным полюсом оказывается не тот, который нам хотелось бы считать таковым. Таким образом, электрохимик представляется разновидностью циничного садиста, немного примитивного химика, который работает только с кусками металла, погруженными в самые обыкновенные растворы солей. Или предстает столь же примитивным физиком, одержимым только измерением редокс-потенциала, спрашивая, что из него можно бы тайком сотворить? Разумеется, на электрохимическую кинетику обычно было наложено табу: мол, не следует особенно пугать юных студентов, пробуждая в них тайнства жизни! Если ей иногда стыдливо приподнимают вуаль, то только для того, чтобы нанести удар всеми методами с варварскими названиями: *вольтамперометрия*, *хроноамперометрия*, *хронокулонометрия* и т. д., использование которых кажется более чем страшным, так как все они требуют тесной связи со знаменитым *потенциостатом*. Это прибор, который взбудоражил поколения студентов, так как для них он кажется частицей радости по сравнению с капризными старыми потенциометрами. Наконец, если бы существовало общество защиты студентов или электрохимиков (какие существуют для животных!), то большинство из этих наших пособий попало бы под нож, так как они показывают, как сложна и в то же время стерильна и бедна наша дисциплина, тогда как в действительности ее реальное содержание столь богато.

С моей точки зрения, данный учебник является одной из тех книг, написанных на французском языке, которые рассматривают электрохимию со строгих позиций, подробно, документально обоснованно и в то же время доступно. Здесь мы находим изложение большинства важнейших фундаментальных концепций, которые поддерживают нашу дисциплину — начиная от основ термодинамики и вплоть до специальных аналитических основ и чисто кинетических явлений. На этих концепциях основывается большинство современных перспектив электрохимии — от самых фундаментальных до прикладных. В большинстве случаев, т. е. при целевом

изложении, авторы последовательно излагают материал, начиная с основных понятий, привлекая экспериментальные факты, позволяющие очень хорошо иллюстрировать их практическое применение.

Итак, это очень хорошая работа, которая дает наконец современное и корректное видение нашей дисциплины, которое не только соответствует необходимому уровню подготовки специалистов, но будет также очень ценным при подготовке педагогических кадров. И почему бы ему не найти свое достойное место на книжных полках многочисленных и притом не самых худших лабораторий?

*Кристиан Аматор,  
профессор Национальной научной школы Ульма  
и Университета Пьера и Марии Кюри,  
директор по науке  
Национального центра научных исследований,  
член Академии наук*

## Предисловие

Будучи преподавателями-исследователями Высшей национальной школы Кашана, мы, как и другие сотрудники, сколько-нибудь связанные с проблемами электрохимии в своей исследовательской работе, давно заметили серьезный недостаток, существующий в этой области, особенно в книгах, написанных по-французски. Несмотря на недавний выход в свет по крайней мере одной достойной работы, следует отметить, что большинство имеющихся книг, будучи достаточно полными, очень трудны для усвоения студентами среднего уровня. Чаще всего изданные на английском языке, они предназначены для более опытных исследователей. С другой стороны, имеется заметный недостаток литературы в областях, развитых в последнее время, таких как, например, органическая электрохимия, которые не затрагивались ни в одном издании педагогического направления. Наконец, ощущается заметный недостаток экспериментальных сведений из различных областей электрохимии по сравнению, например, с органической химией, где значительное количество вышедших за последние 20 лет трудов рассматривают ее аспекты в элегантном и полезном стиле. Мы тем более ощущаем эту ситуацию, когда обучение в рамках подготовки преподавательских кадров содержит очень важный раздел специализированных алгоритмов, в котором значение электрохимии с недавних пор возросло.

Исходя из этого, мы проявили инициативу в подготовке этой новой книги по электрохимии. Мы постарались, чтобы эта дисциплина стала доступна студентам среднего уровня, тем более что некоторые ее разделы уже были изучены ранее. Особенно мы постарались детализировать этапы каждого раздела, по возможности исключая сложные расчеты. Особенно существенной нам виделась первая часть, в которой рассмотрены концепции термодинамики, кинетики и переноса вещества, необходимые для описания того, что составляет краеугольный камень электрохимии — соотношения ток — потенциал. Это позволяет, в частности, сделать очевидной роль электрохимии в составе большого числа физических и химических дисциплин (электростатики, гидродинамики, физической химии, молекулярной химии и т. д.), а развитые в этих дисциплинах концепции могут быть легко перенесены на электрохимическую проблематику.

С другой стороны, даже в более специализированных и более сложных областях (химические реакции, связанные с электронным переносом) мы детализировали ход расчетов зависимости ток — потенциал, чтобы читатель мог полностью охватить все действия, все ключевые этапы и таким образом шаг за шагом воспроизвести ход расчетов, приводящий к конечному результату.

Разумеется, в нашей книге фигурирует большинство принципиально важных разделов электрохимии. Мы постарались детально показать основы этой дисциплины с позиций педагогики, а также рассмотреть ее наиболее распространенные технические аспекты: измерение вольтамперных характеристик, зависимости токов от времени и т. д. Во всяком случае, поскольку электрохимия получила большое развитие за последние 30 лет, в нашей книге этим проблемам уделено серьезное внимание, что объединяет множество недавно возникших или получивших существенное развитие направлений, таких как органическая электрохимия, ультрамикроэлектроды, импульсная техника и т. д. Прикладные и связанные с промышленностью аспекты также не забыты: детально описаны гальванические элементы и аккумуляторы, вопросы коррозии, датчики, неорганический и органический электросинтез.

Наконец, одна из наиболее оригинальных особенностей нашей книги состоит в наличии значительного числа подробных протоколов последовательности действий при проведении лабораторных работ. Она содержит также несколько оригинальных задач, иллюстрирующих некоторые специфические аспекты: полупроводниковые электроды, твердые электролиты и т. д.

В заключение мы выражаем надежду, что для наших читателей открыть эту книгу будет так же полезно и интересно, как для нас было удовольствием ее писать.

## Предисловие редакторов перевода

Перед вами учебник по электрохимии для студентов технологических специальностей, написанный известными французскими специалистами. По своему содержанию эта книга существенно отличается от ранее опубликованных на русском языке учебников.

Будучи предназначенной для технологов, она содержит довольно краткое изложение теоретических основ современной электрохимии, однако в ней значительно подробнее изложены методы исследований электрохимических систем (особенно те, которые имеют важные прикладные аспекты), а также описаны важнейшие процессы, применяемые в электрохимических производствах.

Книга может быть полезной как для студентов и аспирантов, так и для инженеров разных химических специальностей, сталкивающихся в своей работе с электрохимическими проблемами. Нам представляется, что преподавателям физической и аналитической химии, работающим в наших технических вузах, также будет интересно и полезно ознакомиться с уровнем и особенностями преподавания разделов, связанных с электрохимией, в известных французских вузах.

Оригинальный текст учебника содержит некоторое количество задач. Мы сочли возможным опустить эту часть книги, так как задачи предназначены сугубо для контроля знаний студентов, слушающих данный курс, причем решения не приведены. По своему уровню задачи не превосходят те, которые решаются при изучении электрохимических глав любого курса физической химии. Кроме того, опущено описание работ студенческого практикума, которые также носят чисто учебно-методический характер.

Выражаем благодарность к. х. н. А. А. Некрасову, сделавшему ряд ценных замечаний по переводу гл. 13.

*Ю. Д. Гамбург, д. х. н.,  
В. А. Сафонов, д. х. н.*

## Принятые обозначения

### Латинские обозначения

$A$	$\text{см}^2$	площадь электрода
$A(s)$	*	постоянная интегрирования при преобразовании Лапласа
$AE$	$\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$	средство к электрону
$a_k$	—	активность частиц вида $k$
$B(s)$	*	постоянная интегрирования
$b$	$\text{см}$	расстояние ион-ион в модели Дебая - Хюккеля
$C$	$\Phi$	электрическая емкость
$C_{dc}$	$\Phi \cdot \text{см}^2$	емкость двойного слоя
$C$	$\text{А} \cdot \text{час}$	емкость гальванического элемента
$C_H$	$\Phi \cdot \text{см}^{-2}$	емкость плотного (гельмгольцевского) слоя
$C_{GC}$	$\Phi \cdot \text{см}^{-2}$	емкость диффузного слоя (Гуи - Чапмена)
$C^o$	$\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	общая концентрация
$C_k$	$\text{моль} \cdot \text{см}^{-3}$	концентрация частиц вида $k$
$C^S$ или $C^*$	$\text{моль} \cdot \text{см}^{-3}$	концентрация раствора
$C^{el}$	$\text{моль} \cdot \text{см}^{-3}$	концентрация на поверхности электрода
$C^g$	$\text{моль} \cdot \text{см}^{-3}$	концентрация в капле ртути
$C^{ref}$	$\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	эталонная концентрация
$c_k$	*	безразмерный параметр $C_k/C^*$
$D$	$\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	коэффициент диффузии
$e$	$\text{Кл}$	элементарный заряд
$E$	$\text{В} \cdot \text{см}^{-1}$	напряженность электрического поля
$E$	$\text{В}$	потенциал электрода или редокс-потенциал (относительно электрода сравнения)
$E^\#$	$\text{Дж}$	энергия активации
$E_b$	$\text{эВ}$	работа выхода
$E_{\text{corr}}$	$\text{В}$	коррозионный потенциал
$E_{el}$	$\text{Дж}$	электростатическая потенциальная энергия
$E_F$	$\text{В}$	Фладе-потенциал

\* — зависит от контекста использования обозначения

$E_F$	Дж	энергия Ферми
$E_F^{redox}$	Дж	редокс-энергия Ферми
$E_{F,0}$	Дж	энергия Ферми при нулевом потенциале
$E_m$	В	мембранный потенциал
$E_{1/2}$	В	потенциал полуволны
$E^\circ$	В	стандартный потенциал
$E_{eq}$	В	равновесный редокс-потенциал
$E_I$	Дж · моль <sup>-1</sup>	энергия ионизации
$E_j$	В	потенциал перехода
$E^\ell$	Дж · моль <sup>-1</sup>	энергия связи
$E_\lambda$	Дж	энергия реорганизации
$e$	см	толщина
$f$	Гц	частота
$F$	Кл · моль <sup>-1</sup>	постоянная Фарадея
$g$	см · с <sup>-2</sup>	ускорение свободного падения
$G$	См	проводимость
$G$	Дж · моль <sup>-1</sup>	свободная химическая энтальпия
$\tilde{G}$	Дж · моль <sup>-1</sup>	свободная электрохимическая энтальпия
$h$	Дж · с	постоянная Планка
$H$	см	высота
$H$	Дж · моль <sup>-1</sup>	энтальпия
$I$	моль · л <sup>-1</sup>	ионная сила
$i$	А	ток
$i^0$	А	ток обмена
$i^c$	А	емкостной ток
$i_a$	А	ток окислительно-восстановительной реакции R → O
$i_c$	А	ток окислительно-восстановительной реакции O → R
$i_{corr}$	А	ток коррозии
$i^k$	А	ток химической реакции
$i^\ell$	А	предельный ток диффузии
$i^{pic}$	А	ток в максимуме
$j$	А · см <sup>-2</sup>	плотность тока
$j_{corr}$	А · см <sup>-2</sup>	плотность тока коррозии
$j^0$	А · см <sup>-2</sup>	плотность тока обмена
$j^d$	А · см <sup>-2</sup>	плотность тока диффузии
$j^m$	А · см <sup>-2</sup>	плотность тока миграции



$J$	моль · см <sup>-2</sup> · с <sup>-1</sup>	полный молярный поток
$J_k$	моль · см <sup>-2</sup> · с <sup>-1</sup>	молярный поток частиц вида $k$
$J^\ell$	моль · см <sup>-2</sup> · с <sup>-1</sup>	предельный поток
$J^{\ell,a}$	моль · см <sup>-2</sup> · с <sup>-1</sup>	предельный анодный поток
$J^{\ell,c}$	моль · см <sup>-2</sup> · с <sup>-1</sup>	предельный катодный поток
$J_k^m$	моль · см <sup>-2</sup> · с <sup>-1</sup>	молярный поток миграции частиц типа $k$
$K_a$	—	константа кислотности
$K_{eq}$	—	константа равновесия
$K_e$	—	константа автопротолиза воды
$K_p$	—	коэффициент потенциометрической селективности
$K_s$	—	константа растворимости
$k$	*	константа скорости гомогенной реакции
$k_a$	см · с <sup>-1</sup>	константа скорости анодного процесса при окислительно-восстановительной реакции
$k_B$	Дж · К <sup>-1</sup>	постоянная Больцмана
$k_c$	см · с <sup>-1</sup>	константа скорости катодного процесса при окислительно-восстановительной реакции
$k_{cell}$	см <sup>-1</sup>	константа кондуктометрической ячейки
$k^\circ$	см · с <sup>-1</sup>	стандартная константа скорости
$\ell$	см	характеристическая длина
$\ell_D$	см	дебаевская длина
$M$	г · моль <sup>-1</sup>	молярная масса
$m$	г	масса
$m_k$	см · с <sup>-1</sup>	константа скорости диффузии частиц типа $k$
$N_A$	моль <sup>-1</sup>	число Авогадро
$n$	—	число перенесенных электродов в ходе электрохимической реакции
$N_k$	моль/см <sup>3</sup>	молярная концентрация частиц $k$
$P^\circ$	бар	стандартное давление (1 бар)
$P_k$	бар	парциальное давление компонента $k$
$Q$	Кл	количество электричества
$Q$	—	фактор химической реакции
$q$	*	координата реакции
$R$	Дж · моль <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup>	газовая постоянная
$r_0$	см	радиус электрода

$r$	см	расстояние в полярных или сферических координатах
$r$	Ом	внутреннее сопротивление гальванического элемента
$R_u$	Ом	сопротивление электролита
$s$	—	переменная Лапласа во временной области
$S$	Дж · моль <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup>	энтропия
$t$	с	время
$t_k$	—	число переноса ионов вида $k$
$T$	К	абсолютная температура
$u_k$	см <sup>2</sup> · В <sup>-1</sup> · с <sup>-1</sup>	подвижность ионов вида $k$
$U$	В	напряжение на ячейке
$V$	см <sup>3</sup>	объем
$v$	*	скорость реакции
$v_a$	моль · см <sup>-2</sup> · с <sup>-1</sup>	скорость окислительно-восстановительной реакции $R \rightarrow O$
$v_c$	моль · см <sup>-2</sup> · с <sup>-1</sup>	скорость восстановительно-окислительной реакции $O \rightarrow R$
$v$	В · с <sup>-1</sup>	скорость развертки потенциала
$W$	Дж	работа
$\bar{X}$	—	переменная по Лапласу в $X$ -области
$X$	*	постоянная интегрирования
$x$	см	расстояние от электрода
$Y$	*	постоянная интегрирования
$y$	—	безразмерный параметр $x/\delta$
$z_k$	—	количество зарядов, перенесенных к частице $k$

**Греческие обозначения**

$\alpha$	—	коэффициент переноса
$\alpha_i$	—	степень диссоциации слабой кислоты
$\beta$	—	константа Тафеля
$\beta_L$	—	константа нестойкости комплекса
$\Gamma_k$	моль · см <sup>-2</sup>	поверхностная концентрация частиц $k$
$\gamma$	Н · см <sup>-1</sup>	поверхностное натяжение
$\gamma_k$	—	коэффициент активности частиц $k$
$\Delta_r X$	*	изменение молярности $X$ , связанное с реакцией $r$ : $\Delta_r X = (\partial X / \partial \xi)_{T,P}$
$\Delta G^\#$	Дж · моль <sup>-1</sup>	свободная молярная энтальпия активации

$\Delta G_c^*$	Дж · моль <sup>-1</sup>	стандартная свободная молярная энтальпия для окислительно-восстановительной реакции $O \rightarrow R$
$\Delta G_\lambda^*$	Дж · моль <sup>-1</sup>	свободная молярная энтальпия реорганизации
$\Delta \Phi$	В	гальвани-потенциал на границе раздела фаз
$\delta$	см	толщина диффузионного слоя (по Нернсту)
$\delta_P$	см	толщина гидродинамического слоя Прандтля
$\epsilon$	Ф · см <sup>-1</sup>	диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая постоянная)
$\epsilon_0$	Ф · см <sup>-1</sup>	диэлектрическая проницаемость вакуума
$\epsilon_r$	—	относительная диэлектрическая проницаемость
$\zeta_k$	г · с <sup>-1</sup>	коэффициент трения для частиц $k$
$\eta$	пуаз	динамическая вязкость
$\eta$	В	перенапряжение электрода
$\eta_a$	В	анодное перенапряжение
$\eta_c$	В	катодное перенапряжение
$\Theta$	г · с <sup>-1</sup>	расход вещества по массе
$\kappa$	Ом <sup>-1</sup>	проводимость
$\kappa_D$	см <sup>-1</sup>	величина, обратная дебаевской длине
$\Lambda$	Ом <sup>-1</sup> · см <sup>3</sup> · моль <sup>-1</sup>	молярная проводимость
$\lambda$	—	безразмерный параметр $nFv/RT$ или $k\delta^2/D$
$\lambda_k$	Ом <sup>-1</sup> · см <sup>3</sup> · моль <sup>-1</sup>	ионная проводимость для частиц $k$
$\mu_d$	Д	дипольный момент
$\mu_k$	Дж · моль <sup>-1</sup>	химический потенциал частиц $k$
$\tilde{\mu}_k$	Дж · моль <sup>-1</sup>	электрохимический потенциал частиц $k$
$\nu$	см <sup>2</sup> · с <sup>-1</sup>	кинематическая вязкость
$\nu_k$	—	стехиометрический коэффициент для частиц $k$
$\xi$	—	безразмерный параметр $-F(E - E^\circ)/RT$
$\xi_p$	—	степень прохождения реакции
$\rho$	Кл · см <sup>-3</sup>	объемная плотность заряда
$\rho_k$	г · см <sup>-3</sup>	плотность по частицам $k$
$\sigma_+, \sigma_-$	—	коэффициент Гамметта

$\sigma_i$	Кл · см <sup>-2</sup>	поверхностный заряд $i$ -й фазы
$\tau$	—	безразмерный параметр $Fv\tau/RT$
$\tau$	с	постоянная времени
$\Phi_i$	В	электростатический гальвани-потенциал $i$ -й фазы (внутренний потенциал)
$\varphi$	—	безразмерный параметр $\varphi = k^o / (\pi Fv/RT)^{1/2}$
$\varphi_e$	В	внешний электростатический потенциал
$\chi$	—	безразмерный параметр $K/C^*$
$\chi_m$	—	электроотрицательность
$\chi_s$	В	поверхностный потенциал
$\Psi$	—	безразмерный параметр $i(\delta/FADC^*)$ или $i/[FAC^*(Fv/RT)^{1/2}]$
$\omega$	рад · с <sup>-1</sup>	угловая скорость вращения электрода

# ЧАСТЬ I

## ОСНОВЫ

### ГЛАВА I

#### ВВЕДЕНИЕ

Электрохимия является дисциплиной, о которой схематично можно сказать, что она изучает соотношение между химическими превращениями с одной стороны и протеканием электрического тока с другой. Ее прикладная сфера весьма обширна: получение электрической энергии за счет химических реакций (гальванические элементы и аккумуляторы), проведение химических реакций с применением электрической энергии (электролиз), определение и дозирование химических компонентов (электроаналитическая химия), изучение механизмов и кинетики протекания химических реакций (органическая электрохимия, коррозия), создание элементной базы (батареи, датчики) и т. д.

Изучение электрохимических реакций требует знаний в нескольких областях химии и физики, включая термодинамику, кинетику, процессы переноса, электростатику, гидродинамику. Целью этой главы является введение нескольких основных понятий, необходимых для изучения электрохимических реакций. Конкретно речь идет о понятиях окислителя, восстановителя, электрода, гальванического элемента, электролитической ячейки, электрохимического потенциала.

### Отступление 1.1. История электрохимии

Рождение электрохимии исторически восходит к 1786 г., когда Луиджи Гальвани продемонстрировал в Болонье сокращение мышцы лягушки при контакте ее с двумя различными металлами, соединенными электрическим проводником. Гальвани гениально объяснил это явление благодаря знаниям своей эпохи в области электростатики. Однако, не сумев объяснить биологические аспекты своего открытия, он развил бесполезную концепцию «животного» электричества. В 1800 г. Алессандро Вольта вернулся к эксперименту Гальвани, используя на этот раз в качестве детектора язык. Действительно, в те времена химики имели такую привычку — пробовать свои вещества! Вольта понял, что два соединенных различных металла в водном растворе генерируют электричество. Таким образом возник первый электрохимический генератор.

В табл. 1.1 представлены основные даты и главные творцы истории электрохимии<sup>1</sup>.

Таблица 1.1. Вехи истории электрохимии

Год	Создатель	Страна	Открытие
1786	ГАЛЬВАНИ	Италия	«Животное» электричество
1800	ВОЛЬТА	Италия	Гальванический элемент и электролиз воды
1807	ДЭВИ	Великобритания	Натрий
1812	БЕРЦЕЛИУС	Швеция	Электрохимическая теория химических реакций
1834	ФАРАДЕЙ	Великобритания	Законы электролиза
1836	ДАНИЭЛЬ	Великобритания	Гальванический элемент с деполяризатором
1859	ПЛАНТЕ	Франция	Свинцовый аккумулятор
1866	ЛЕКЛАНШЕ	Франция	Гальванический элемент с соевым раствором Zn–MnO <sub>2</sub>
1886	МУАССАН, ЭРУЛЬ	Франция Франция	Получение фтора
1886	ХОЛЛ	США	Получение алюминия
1888	НЕРНСТ	Германия	Закон электрохимических равновесий
1920	ГЕЙРОВСКИЙ	Чехословакия	Полярография
1924	БАТЛЕР, ФОЛЬМЕР	Великобритания Германия	Законы электрохимической кинетики

<sup>1</sup>По нашему мнению, эту таблицу следовало бы расширить и довести до начала нынешнего века. — *Прим. ред.*

## 1.1. Окислители и восстановители

### 1.1.1. Определения

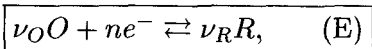
Понятия окислителя и восстановителя определяются исходя из обмена электронами между акцептором и донором. По определению *окислителем* является *акцептор* электрона, *восстановитель* является *донором* электрона.

Следовательно, *окисление* сопровождается *потерей* электрона, вызванной восстановителем, тогда как *восстановление* — это *приобретение* электрона под действием окислителя.

**Примечание.** Следует заметить, что восстановление определено как приобретение электрона, что не является столь наглядным по отношению к обычному значению термина «восстановление». Действительно, это происходит от «исторического» определения термина, которое исходило из уменьшения числа атомов кислорода, как, например, при превращении оксида металла в металл.

**Пример.** Переход от металла  $M$  к катиону металла  $M^{z+}$  является окислением (потерей  $z$  электронов). Переход от катиона  $M^{z+}$  к катиону  $M^{y+}$  является восстановлением в случае, если  $z > y$ , а если нет, то окислением.

Можно схематически представить обмен электронами между окислителем  $O$  и восстановителем  $R$  в обобщенной форме:



где  $\nu_k$  — стехиометрический коэффициент, связанный с типом процесса;  $n$  — число всех обмениваемых электронов.

**Примечание.** Это определение может рассматриваться параллельно определению кислотности и щелочности по Бренстеду<sup>2</sup> с точки зрения переноса «частиц». Обмениваемой «частицей» является электрон вместо протона, окислитель играет роль, подобную основанию, а восстановитель — кислоты.

Таким образом, можно определить пару окислитель/восстановитель так же, как определяется пара кислота/основание. Обычно принято приводить первым в паре окислитель.

**Примеры.**  $Ag_{aq}^+ / Ag_{(s)}$ ;  $O_{2(g)} / H_2O_{(l)}$ ;  $H_{aq}^+ / H_{2(g)}$ ;  $MnO_{4aq}^- / Mn_{aq}^{2+}$ .

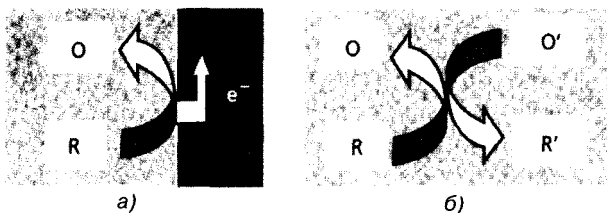
<sup>2</sup>J. Broensted (1879–1947) — датский физико-химик.

Химическое уравнение (E) описывает гетерогенное равновесие, причем электрон находится только в той же фазе, что и частицы O и R.

Следовательно, реакция обмена электронами возможна только при двух конфигурациях:

- на поверхности раздела между электрическим проводником и электролитической средой (обычно раствором), содержащей частицы O и/или R (рис. 1.1, а);
- при наличии другой пары O'/R', реализующей аналогичный обмен в обратном направлении: электроны, отдаваемые восстановителем R окислителю O, мгновенно захватываются окислителем O', чтобы образовать восстановитель R' (рис. 1.1, б).

**Рис. 1.1.** Представление реакции передачи электронов между восстановителем R и окислителем O в двух возможных конфигурациях: а) — электрохимическая реакция на поверхности раздела проводник – раствор; б) — химическая реакция в растворе



Первый случай соответствует случаю *электрохимической реакции*, тогда как второй — *окислительно-восстановительной реакции*. В последующем нас будут интересовать только электрохимические реакции.

### 1.1.2. Прогнозирование окислительно-восстановительных свойств

Окислительный характер может быть определен как способность принимать электроны, а восстановительный — как свойство отдавать их. Мы попытаемся выделить несколько основных свойств, позволяющих качественно прогнозировать окислительно-восстановительный характер веществ разной природы.

#### а) Использование электроотрицательности

Рассмотрим атом A вещества в газообразном состоянии. Электрон может находиться в той же фазе, что и R, когда R представляет материал самого электрода; время жизни электрона в растворе слишком мало, чтобы он мог находиться там в свободном состоянии.

Изменение энтальпии реакции, связанное с уходом валентного электрона атома A, равно положительному значению энергии ионизации EI:





Аналогично, изменение энтальпии реакции, связанное с приобретением валентного электрона атомом А, равно с обратным знаком величине электронного сродства  $AE$ , которое, как правило, положительно<sup>3</sup>:



Тогда электроотрицательность  $\chi_m$  атома А определится как (согласно Малликену<sup>4</sup>):

$$\chi_m \propto \frac{EI + AE}{2}.$$

С точки зрения качественной оценки можно сформулировать следующие общие принципиальные положения.

- Восстановительный характер атома А будет более ярко выраженным, если процесс (1.1) будет протекать легко, а процесс (1.2) — трудно: это соответствует низкой величине  $\chi_m$ , т.е. энергия ионизации невелика и/или незначительно электронное сродство. Это, в частности соответствует двум первым группам периодической системы (щелочные и щелочно-земельные металлы).
- Окислительный характер атома А будет более ярко выраженным, если процесс (1.1) будет протекать трудно, а процесс (1.2) — легко: это соответствует большому значению электроотрицательности  $\chi_m$ , т.е. значительной энергии ионизации и повышенному значению электронного сродства. Это соответствует таким элементам, как кислород или фтор.

Таким образом, электроотрицательность является хорошим прогностическим критерием окислительно-восстановительного характера элемента на атомном уровне. Однако ее использование очень ограничено, поскольку рассматриваемые виды частиц очень редко являются одноатомными и находятся в газообразном состоянии. Чтобы подойти ближе к реальности, следует учитывать как сольватацию веществ, так и их многоатомный характер.

#### б) Использование термодинамических циклов

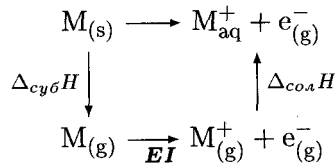
Первое приближение основано на создании термодинамических циклов, позволяющих разложить реакцию электронного обмена на несколько этапов.

Рассмотрим случай металла М и его катиона  $M^+$  в растворе.

<sup>3</sup>Кроме Be, Mg, N и благородных газов.

<sup>4</sup>R. S. Mulliken (1896–1986) — американский химик (Нобелевский лауреат, 1966 г.). Следует отметить, что существует также определение электроотрицательности, основанное на энергиях связи (Pauling), и другое, основанное на кулоновом взаимодействии электрон-ядро (Allred - Rochow).

Окисление  $M_{(s)}$  до  $M_{aq}^+$ , может быть разложено на компоненты с использованием следующего термодинамического цикла:



Полное изменение энтальпии, связанной с окислением  $M_{(s)}$  до  $M_{aq}^+$  может быть разложено на три составляющие:

$$\Delta_r H = \Delta_{суб}H + EI + \Delta_{сол}H,$$

где  $\Delta_{суб}H$  — энтальпия сублимации  $M_{(s)}$ ;  $\Delta_{сол}H$  — энтальпия сольватации  $M^+$  (гидратации в случае  $M_{aq}^+$ ).

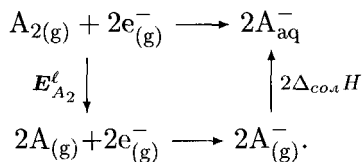
Две первые составляющие этой суммы положительны, а последняя — отрицательна. Восстановительный характер металла  $M$  особенно выражен при небольших положительных составляющих энтальпии и повышенной отрицательной составляющей. Эти рассуждения могут быть полезными при сравнении восстановительных свойств двух металлов. Так, для двух соседних в периодической системе элементов, дающих катионы с одним и тем же зарядом, заметно различаются только составляющие энтальпии сублимации<sup>5</sup>. В случае таких элементов, как медь и цинк, невысокая энтальпия сублимации цинка по сравнению с энтальпией сублимации меди объясняет более сильный восстановительный характер цинка (табл. 1.2).

**Таблица 1.2.** Энтальпии сублимации, сумма энергий ионизации, энтальпии гидратации и полная энтальпия окисления ( $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) при 298 °К для меди и цинка

M	$\Delta_{суб}H^\circ$	$\Sigma EI$	$\Delta_{гидр}H^\circ(M^{2+})$	$\Delta_c H^\circ(M \rightarrow M^{2+})$
Cu	317	2705	-2100	922
Zn	122	2639	-2046	715

Рассмотрим случай двухатомной молекулы в газообразном состоянии.

В этом случае реакция представляет собой восстановление  $A_{2(g)}$  до  $A_{aq}^-$ , которое можно разложить в соответствии со следующим циклом:



<sup>5</sup>Это рассуждение предполагает, что изменения энтропии, сопровождающие этап сольватации, имеют одинаковый порядок величин для ионов  $M^+$  того же заряда. Это соответствует случаю, когда размеры ионов отличаются незначительно.

Полное изменение энтальпии, связанное с восстановлением  $A_{2(g)}$  до  $A_{aq}^-$ , представляет собой сумму трех составляющих:

$$\Delta_r H = E_{(A_2)}^\ell - 2AE + 2\Delta_{сол}H,$$

где  $E_{(A_2)}^\ell$  — энергия связи  $A_{2(g)}$  и  $\Delta_{сол}H$  означает энтальпию сольватации атома  $A^-$  (гидратации в случае  $A_{aq}^-$ ). Первое слагаемое этой суммы положительно, а два последних — отрицательны.

Окислительный характер  $A_{2(g)}$  более выражен при небольшой энтальпии диссоциации и высоких абсолютных величинах энтальпии сольватации и электронного сродства. Это характерно для молекулы фтора, слабая энергия связи в которой, а также высокая электроотрицательность элемента F объясняют его сильный окислительный характер. Кроме того, сравнение этих трех параметров для галогенов делает очевидной роль энтальпии сольватации при сравнении окислительных способностей дигалогенов (табл. 1.3).

**Таблица 1.3.** Энергия связи, электронное сродство, энтальпия гидратации и полная энтальпия восстановления (кДж·моль<sup>-1</sup>) при 298 °К для молекул фтора, хлора и йода

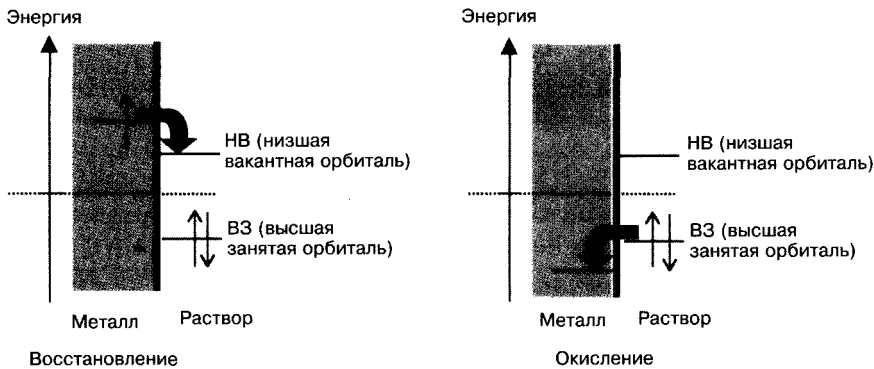
$A_2$	$E^\ell(A_2)$	$-AE$	$\Delta_{гидр}H^\circ$	$\Delta_r H^\circ(A_2 \rightarrow A^-)$
F <sub>2</sub>	155	-343	-515	-1561
Cl <sub>2</sub>	239	-343	-381	-1209
I <sub>2</sub>	149	-297	-305	-1055

В заключение отметим, что окислительно-восстановительные свойства металлов и двухатомных молекул можно прогнозировать исходя из термодинамических критериев, привлекая для этого энтальпии диссоциации молекул, сольватации ионов, электронное сродство или энергию ионизации рассматриваемых элементов, а также энтальпии изменения агрегатного состояния металла. Это приближение оказывается особенно полезным для сравнения окислительно-восстановительных свойств двух соединений, имеющих сходное химическое строение.

#### в) Использование молекулярных орбиталей

Иногда можно судить об окислительно-восстановительном характере вещества, рассматривая его молекулярные орбитали. Это возможно, в частности, тогда, когда перенос электрона не приводит к существенной реорганизации (особенно когда сольватация мало изменяется при переходе от окисленной к восстановленной форме). Что же касается электронно-донорной или электронно-акцепторной реакционной способности, то такие свойства молекул сильно зависят от энергий молекулярных орбиталей, а именно: энергий наиболее высокой занятой орбитали (ВЗ) и наиболее низкой вакантной орбитали (НВ). Упрощенно можно отметить следующее.

- Окислительный характер обычно связан с вакантной орбиталью с *низкой энергией*. Это случай  $\pi^*$ -орбиталей органических соединений с электронно-акцепторными (электрофильными) заместителями (такими, как, например, хиноны, тетрацианохинодиметан).
- Восстановительный характер обычно связан с занятой орбиталью с *высокой энергией*. Это случай  $\pi$ -орбиталей органических молекул, содержащих гетероатом, и/или электронно-донорные (нуклеофильные) заместители (например, пиррол, анилин, этилендиокситиофен и др.).



**Рис. 1.2.** Схематическое представление энергетических уровней в ходе окисления и восстановления молекулы: восстановление происходит более легко при низкой энергии вакантной орбитали НВ; окисление — при высокой энергии занятой орбитали ВЗ

### Отступление 1.2. Обычные окислители и восстановители

Часто используемые в неорганической химии окислители можно разделить на несколько групп:

- соединения на основе сильно электроотрицательных элементов (кислород, галогены): это дикислород  $O_2$ , пероксид водорода  $H_2O_2$ , диоксид азота  $NO_2$ , ион нитрата  $NO_3^-$ , ион перхлората  $ClO_4^-$ , ион гипохлорита  $ClO^-$ , дихлор  $Cl_2$ , дибром  $Br_2$ , ион персульфата  $S_2O_8^{2-}$  и др.;
- многозарядные металлические катионы:  $Fe^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $Co^{3+}$  и др.;
- соединения на основе переходных сильно электродефицитных элементов: ион бихромата  $Cr_2O_7^{2-}$ , ион перманганата  $MnO_4^-$  и др.

Используемые в органической химии окислители представлены в основном двумя типами:

- оксиды металлов:  $CrO_3$ ,  $KMnO_4$ ,  $SeO_2$ ,  $OsO_4$  и др.;
- пероксиды: метахлорпербензойная кислота, перекись бензоила и др.

Встречаются также другие соединения, такие как тетраацетат свинца  $Pb(CH_3CO_2)_4$  или иодная кислота  $HIO_4$ .

**Примечание.** *Сильные окислительные свойства часто сопряжены с опасностью (возможно бурное протекание реакции, в том числе со взрывом и др.). Работа с этими соединениями требует особой осторожности, особенно при сильной токсичности (бром, соли хрома, ионы церия). Во всех подобных случаях следует исключить совместное присутствие этих соединений и сильных восстановителей. Соли, содержащие сильный окислитель (нитрат, перхлорат) и восстановитель (аммоний), в высокой степени нестабильны (взрыв на заводе AZF в Тулузе в 2001 г.).*

В неорганической химии используются в основном следующие восстановители:

- металлы: щелочные (в основном Li и Na), щелочноземельные (Mg, Ca), тяжелые (Zn, Hg, Cd);
- азот- и серосодержащие соединения: гидразин  $NH_2-NH_2$ , нитрит  $NO_2^-$ , сульфид  $S^{2-}$ , сульфит  $SO_3^{2-}$ , тиосульфат  $S_2O_3^{2-}$ ;
- ионы оксалата  $(CO_2^-)_2$ .

В органической химии применяют несколько групп восстановителей:

- гидриды:  $LiAlH_4$ ,  $NaBH_4$ ,  $NaH$ , некоторые гидриды и др.;
- соли металлов с промежуточной степенью окисления:  $SmI_2$ ,  $SnCl_2$ ,  $MnCl_2$  и др.;
- металлы Zn, Sn и др.;
- молекулы водорода на Pt, Pd, никеле Ренея и др.;
- альдегиды (формальдегид), сахара (глюкоза, аскорбиновая кислота), спирты (этанол) и др.

**Примечание.** *Металлы — сильные восстановители (K, Na, Li) так же, как и гидриды, могут иметь очень высокую химическую активность и поэтому требуют особых мер предосторожности при их использовании (отсутствие воды, инертная атмосфера).*

Отметим, наконец, несколько пар окислитель/восстановитель, играющих важную биологическую роль:

- $NAD^+/NADH$  (никотинамид аденин динуклеотид);
- пируват/лактат;
- глюконовая кислота/глюкоза.

### 1.1.3. Понятие о степени окисления (окислительном числе) элемента

Принимая во внимание предыдущие рассуждения, становится возможным прогнозирование окислительно-восстановительных свойств данного элемента в молекулярной среде, в которой он находится, с учетом его электронного окружения. *Окислительный* характер будет тем более выражен, чем *более электроотрицательными* по сравнению с рассматриваемым элементом или группой *электронно-акцепторных* атомов будут атомы, имеющиеся в окружающей среде.

Действительно, при наличии такого окружения у рассматриваемого элемента недостает электронов. И напротив, *восстановительный* характер будет превалирующим, когда окружение будет состоять из *менее электроотрицательных атомов*, чем рассматриваемый элемент или группа атомов, имеющих свойство *донора электронов*.

Можно сделать эту классификацию количественной, введя понятие окислительного числа, или степени окисления.

#### а) Определение и расчет

Окислительным числом (о.ч.), или степенью окисления элемента (иона, молекулы), в химической среде называется фиктивный заряд элемента с учетом всех электронов, связывающих его с более электроотрицательными атомами.

Это величина алгебраическая (имеющая знак), которую мы будем записывать римскими цифрами во избежание путаницы с реальным зарядом.

Степень окисления элемента может быть рассчитана с учетом сохранения заряда:

$$\sum_{\text{элементов}} \text{о.ч.} = z,$$

где  $z$  — полный заряд рассматриваемой химической среды (для нейтральной молекулы сумма всех степеней окисления элементов равна нулю).

Используется также то обстоятельство, что наиболее электроотрицательные элементы имеют степень окисления, обычно равную числу валентных электронов (с обратным знаком):  $(-II)$  для  $O^6$  и  $(-I)$  для  $F$  (кроме как в  $F_2$ ). Аналогично, наименее электроотрицательные элементы имеют степень окисления, равную числу их валентных электронов:  $(+I)$  для  $H$  (кроме как в  $H_2$  и в гидридах),  $Na$ ,  $K^5$ ;  $(+II)$  для  $Ca$ ,  $Mg^7$ ;  $(+III)$  для  $Al$ .

<sup>6</sup>Кроме как в  $O_2$ ,  $OF_2$ ,  $KO_2$ ,  $H_2O_2$  и в перекисях.

<sup>7</sup>Кроме как в соответствующем металле, когда степень окисления равна нулю.

**Пример.** Степень окисления Cr в  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = \frac{(-II) - 7 \times (-II)}{2} = +VI$ .

Однако этот метод расчета в некоторых случаях непригоден, в частности когда один и тот же элемент имеет различные степени окисления в одной и той же среде (как, например, сера в  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  или кислород в  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ).

**Примечание.** В случае органических молекул следует рассчитывать окислительное число функциональных атомов углерода, принимая равной нулю степень окисления для прочих атомов углерода<sup>8</sup> (связанных с атомами водорода). Таким образом, при этом определении степень окисления функционального углерода карбоновой кислоты  $\text{RCOOH}$  составляет (+III), а функционального углерода первичного спирта (-I).

### б) Использование степени окисления

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций и вычисление их коэффициентов

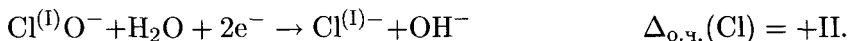
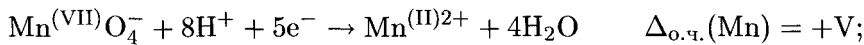
Изменение степени окисления элемента указывает на то, что он участвует в окислительно-восстановительной реакции, хотя переход электронов может не быть очевидным.

**Пример.**  $\text{Mg}^{(0)} + \frac{1}{2}\text{O}_2^{(0)} \rightarrow \text{Mg}^{(+II)}\text{O}^{(-II)}$ .

Анализ степеней окисления показывает, что горение металлического магния на воздухе соответствует окислению магния и восстановлению кислорода.

Число электронов, переносимых в окислительно-восстановительной реакции, равно изменению степени окисления соответствующего элемента.

### Примеры.



Построение шкал степеней окисления для заданного элемента

Таблица 1.4. Степени окисления азота

	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_2\text{NH}_2$	$\text{NH}_2\text{OH}$	$\text{N}_2$	$\text{NO}$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_2$	$\text{NO}_3^-$
О.ч.(N)	-III	-II	-I	0	+II	+III	+IV	+V

Такие шкалы наглядно показывают изменение окислительно-восстановительных свойств элемента в различных соединениях (см. также диа-

<sup>8</sup>Можно также присвоить алкильным группам степень окисления (+I), учитывая их донорный характер.

граммы Фроста и Латимера). В табл. 1.4 и 1.5 приведены эти изменения для азота и углерода.

**Таблица 1.5.** Степени окисления углерода в функциональных группах (R — алкильная группа)

	RCH <sub>3</sub>	RR'CH <sub>2</sub>	RCH <sub>2</sub> OH	RR'CHOH	RCHO	RR'CO	RCOOH
О.ч.(C)	-III	-II	-I	0	+I	+II	+III

## 1.2. Электрод и электродный потенциал

### 1.2.1. Определения

Электрод — это электронный проводник (металл, полупроводник, металлоид<sup>9</sup>), находящийся в контакте с ионным проводником, который называется электролитом.

Среди различных типов электродов особый интерес представляют металлы (Pt, Au, Fe), находящиеся в контакте с раствором электролита (соль, растворенная в полярном растворителе, например воде<sup>10</sup>). Поверхность раздела электрод|электролит (металл/раствор) будет обозначаться M|R.

### 1.2.2. Энергия Ферми и абсолютный потенциал электрода

Мы можем исходить из следующего утверждения: в одном образце металла электроны проводимости обладают одной и той же энергией  $E_F$ , соответствующей уровню Ферми<sup>11</sup>.

По определению уровень Ферми является тем энергетическим уровнем, вероятность нахождения электрона на котором равна 1/2. Согласно статистике Ферми — Дирака<sup>12</sup> при отсутствии теплового движения ( $T = 0$  K) все уровни энергии ниже  $E_F$  заняты, а выше — свободны. При обычной температуре вероятность нахождения электрона на определенном уровне в зависимости от его энергии сильно меняется (от 0 до 1) только вблизи уровня  $E_F$ . Таким образом, в первом приближении можно считать,

<sup>9</sup>Под металлоидом понимают неметаллический элемент, обладающий электронной проводимостью: в электрохимии это, в частности, углерод (графит, стекловолокно).

<sup>10</sup>Другими широко используемыми в электрохимии растворителями (см. гл. 7) являются ацетонитрил, диметилформамид (ДФМ), диметилсульфоксид (ДМСО), хлористый метилен.

<sup>11</sup>E. Fermi (1901–1954) — итальянский физик (Нобелевский лауреат по физике г. 1938).

<sup>12</sup>P. A. M Dirac (1902–1984) — британский физик (Нобелевский лауреат по физике г. 1933).



что электроны проводимости в металле при обычной температуре также обладают энергией, соответствующей уровню Ферми.

Кроме того, в соответствии с теоремой Гаусса<sup>13</sup> внутренний электростатический потенциал  $\Phi_M$  металлической фазы одинаков (поскольку внутри металлического проводника электрическое поле равно нулю).

*Примечание.* Внутренний потенциал  $\Phi$  представляет собой сумму внешнего потенциала  $\varphi_e$  и поверхностного потенциала  $\chi_s$ . Последний обусловлен анизотропией сил, действующих на заряды, расположенные на поверхности рассматриваемой фазы (электроны, ионы или диполи). Эти потенциалы для случая сферического проводника с зарядом  $Q$  и радиусом  $r$ , находящегося в контакте со средой с электрической постоянной  $\epsilon$ , показаны на рис. 1.3.

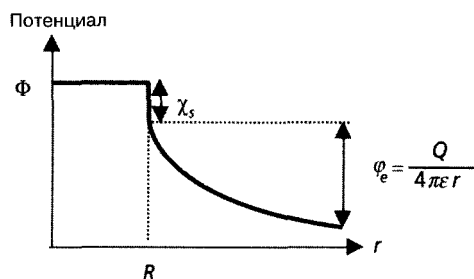


Рис. 1.3. Потенциал сферического проводника

Соотношение между величинами  $E_F$  и  $\Phi_M$  следует из очень простого расчета работы, необходимой для переноса заряда  $-e$  из бесконечности в вакууме (где по условию  $\Phi = 0$ ) в фазу, имеющую потенциал  $\Phi_M$ . Получаем:

$$E_F = -e\Phi_M + E_{F,0}, \quad (1.3)$$

где  $E_{F,0}$  — энергия Ферми для нулевого потенциала.

По аналогии можно определить также редокс-энергию Ферми  $E_F^{redox}$  для электрона в растворе. Напомним, что электрон не существует в растворе в «свободном» состоянии, но он локализуется на некоторой частице. Если частица способна передать электрон электроду (случай восстановителя) или принять электрон от электрода (случай окислителя), то ее называют электроактивной.

Редокс-энергия Ферми соответствует работе, которую надо затратить, чтобы перенести электрон из вакуума ( $\Phi = 0$ ) до того места в растворе, где происходит перенос, соответствующий превращению окисленной фазы в восстановленную при внутреннем электростатическом потенциале  $\Phi_S$ :

$$E_F^{redox} = -e\Phi_S + E_{F,0}^{redox}. \quad (1.4)$$

Из уравнений (1.3) и (1.4) получаем:

$$(\Phi_M - \Phi_S) = \left( \frac{E_F - E_F^{redox}}{-e} \right) - \left( \frac{E_{F,0} - E_{F,0}^{redox}}{-e} \right). \quad (1.5)$$

<sup>13</sup>С. F. Gauss (1777–1855) — немецкий математик.

Разность  $(\Phi_M - \Phi_S)$  называется *гальвани-потенциалом*<sup>14</sup>. Это величина, которую нельзя измерить непосредственно, так как измерение разности потенциалов охватывает как минимум две поверхности раздела электрод|электролит. С другой стороны, в случае присоединения измерительного прибора (вольтметра) возникает новая граница типа металл 1|металл 2 (рис. 1.4).

Абсолютным потенциалом электрода  $E$  называется разность:

$$E = (\Phi_{M_2} - \Phi_S) = (\Phi_{M_2} - \Phi_{M_1}) + (\Phi_{M_1} - \Phi_S).$$

**Примечание 1.** Первое слагаемое этой суммы является обычно величиной постоянной. Таким образом, изменения гальвани-потенциала  $(\Phi_M - \Phi_S)$ , рассматриваемые ниже, соответствуют изменениям потенциала электрода.

**Примечание 2.** Можно встретить также определение абсолютного потенциала электрода, которое включает химический потенциал электрона в металле:

$$E = (\Phi_M - \Phi_S) - \mu_e/F.$$

Разность потенциалов электрода  $\Delta E$ , выраженная в вольтах, соответствует тому же численному значению разности  $(-\Delta E_F)$  соответствующих энергий Ферми, выраженных в электрон-вольтах (эВ)<sup>15</sup>.

Условие равновесия поверхности раздела электрод|электролит состоит в равенстве энергий Ферми электрона по обе стороны поверхности раздела, т. е.

$$E_F = E_F^{redox}$$

Из уравнения (1.5) условие равновесия можно представить в форме:

$$(\Phi_M - \Phi_S)_{eq} = \frac{E_{F,0}^{redox} - E_{F,0}}{-e}. \quad (1.6)$$

Уравнение (1.6) дает объяснение того, что электрохимическое равновесие на поверхности раздела достигается при определенном значении гальвани-потенциала и, соответственно, потенциала электрода. Обычно это значение не равно нулю вследствие различия уровней Ферми электрона в электроде и в электролите.

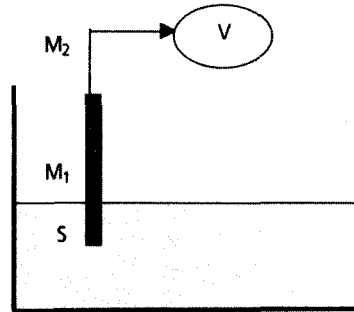


Рис. 1.4. Граница электрод|электролит, соединенная с измерительным прибором (вольтметром).  $M_1$  и  $M_2$  — два различных металла (обычно  $M_2 = Cu$ )

<sup>14</sup>L. Galvani (1737–1798) — итальянский биолог и физик.

<sup>15</sup>1 эВ =  $1,6 \cdot 10^{-19}$  Дж.

## 1.3. Электрохимический потенциал

### 1.3.1. Энергия Ферми и химический потенциал

Мы видели, что понятие энергии Ферми удобно для определения потенциала электрода. Однако с точки зрения химика, который пользуется в своих расчетах количеством вещества в молях, более удобно перейти к молярной энергии, т. е. химическому потенциалу.

Определим понятие химического потенциала электрона  $\mu_e$  как

$$\mu_e = \mathcal{N}_A \mathbf{E}_{F,0}. \quad (1.7)$$

Можно записать:

$$\mathcal{N}_A \mathbf{E}_{F,0}^{redox} = \frac{1}{n} (\mu_R - \mu_O), \quad (1.8)$$

где  $\mu_k$  — химический потенциал  $k$ -го вида частиц;  $\mathcal{N}_A$  — число Авогадро;  $n$  — число переносимых электронов.

Уравнение (1.7) отражает тот факт, что переход к химическому потенциалу это не что иное, как переход от абсолютной энергии к молярной. В отсутствие электростатического потенциала энергия Ферми на моль электронов совпадает с химическим потенциалом электрона.

*Примечание.* В случае заряженных частиц их «химическим потенциалом» мы будем называть химический вклад во внутреннюю молярную энергию при отсутствии электростатического потенциала. Учет электростатической потенциальной энергии приводит к понятию электрохимического потенциала.

Уравнение (1.8) показывает, что редокс-энергия Ферми при нулевом потенциале равна энергии, выделяемой при переходе  $1/n$  моль окислителя в  $1/n$  моль восстановителя.

### 1.3.2. Определение электрохимического потенциала

Понятие электрохимического потенциала представляет собой эквивалент понятия химического потенциала для того случая, когда мы имеем дело с заряженными частицами, находящимися в электрическом поле. Частицы с зарядом  $z$ , находящиеся вблизи поверхности раздела металл|раствор (M|P), обладают потенциальной электростатической энергией  $\mathbf{E}_{el}$ , которую можно выразить в виде:

$$\mathbf{E}_{el} = ze\Phi.$$

В молярной шкале это дает дополнительный вклад в химический потенциал, равный  $zF\Phi$ , где  $F = e\mathcal{N}_A$  представляет собой число Фарадея<sup>16</sup>, или фарадей, т. е. абсолютное значение заряда одного моля электронов<sup>17</sup>.

<sup>16</sup>М. Faraday (1791–1867) — британский физик.

<sup>17</sup><sub>1</sub>  $F = 1,6 \cdot 10^{-19} \times 6,02 \cdot 10^{23} = 96\,485$  Кл/моль.

Таким образом, электрохимический потенциал  $\tilde{\mu}_k$   $k$ -го вида частиц можно определить выражением:

$$\tilde{\mu}_k = \mu_k + z_k F \Phi, \quad (1.9)$$

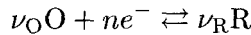
откуда очевидно, что электрохимический потенциал состоит из двух составляющих. Одна является химическим потенциалом частиц, другая представляет собой чисто электростатический вклад, связанный с зарядом  $z$  данного типа частиц и с электростатическим потенциалом  $\Phi$  той фазы, в которой они находятся.

Следовательно, можно определить свободную электрохимическую энтальпию  $\tilde{G}$  соотношением, подобным тому, которое связывает химический потенциал и свободную энтальпию:

$$\tilde{G} = \sum_k n_k \mu_k, \quad (1.10)$$

где  $n_k$  — число моль  $k$ -го вида частиц.

Отсюда следует, что для электрохимической реакции



изменение свободной энтальпии реакции (при  $T = \text{const}$  и  $P = \text{const}$ ) запишется как

$$\Delta_r \tilde{G} = \left( \frac{\partial \tilde{G}}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_k \nu_k \mu_k. \quad (1.11)$$

Понятие электрохимического потенциала очень полезно, так как позволяет применить формализм химической термодинамики для описания равновесий в гомогенной фазе при изучении электрохимических реакций на границе раздела М|Р. Мы увидим в гл. 3, как используется этот формализм для нахождения условия электрохимического равновесия на поверхности раздела.

### 1.3.3. Электрохимический потенциал электрона

Уравнение (1.9) применимо для всех частиц, участвующих в электрохимическом равновесии, в частности, для электрона. В этом случае для электрохимического потенциала электрона получаем:

$$\tilde{\mu}_e = \mu_e - F \Phi_M. \quad (1.12)$$

Учитывая уравнения (1.3) и (1.7), получим:

$$\tilde{\mu}_e = N_A E_F. \quad (1.13)$$

Таким образом, электрохимический потенциал электрона представляет собой просто энергию Ферми электрона в металле, пересчитанную в молярный масштаб. В отсутствие электрического поля в металлической фазе электрохимический потенциал электрона сводится к химиче-

ской составляющей  $\mu_e$ , которая постоянна (при фиксированной температуре) и зависит только от химической природы металла.

### 1.4. Электрохимическая реакция

В п. 1.2.2 мы видели, что наличие равновесной разности потенциалов для поверхности раздела электрод|электролит связано с разностью уровней Ферми электрона при нулевом потенциале в двух средах (см. уравнение (1.6)). Это показывает, что существует особая величина потенциала электрода  $E_{eq}$ , при которой реализуется электрохимическое равновесие, т. е. равенство уровней Ферми по обе стороны поверхности раздела:  $E_F = E_F^{redox}$ . Это показано на рис. 1.5, случай 2.

*Примечание.* По аналогии с определением уровня Ферми в твердой фазе, редокс-уровень Ферми рассматривается как полусумма энергий уровней ВЗ и НВ электроактивных частиц. Речь идет об аппроксимации, которая, в частности, не учитывает флуктуации поляризации растворителя.

Можно схематично представить три возможных состояния поверхности раздела электрод|электролит (рис. 1.5).

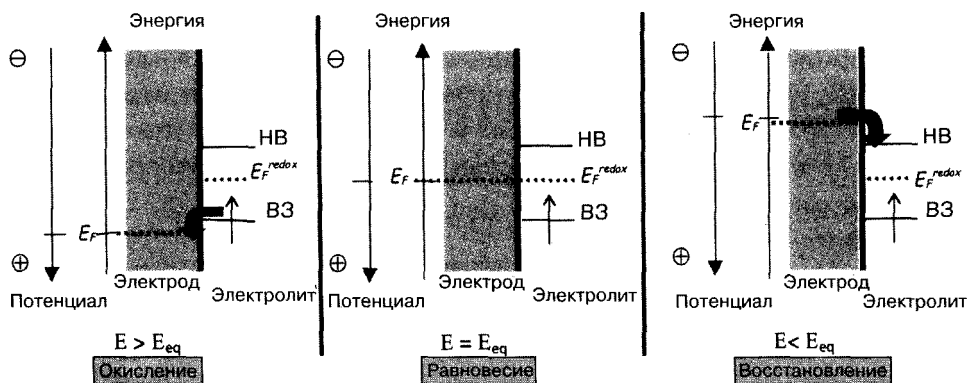


Рис. 1.5. Схематическое представление поверхности раздела электрод|электролит в трех возможных случаях: равновесие (2); превалирует окисление (1); превалирует восстановление (3)

Наложение на электрод потенциала выше равновесного значения (рис. 1.5, случай 1) вызывает снижение уровня Ферми электрона в электроде, что вызывает передачу электрона от электролита к электроду, т. е. при этом происходит окисление частиц, чтобы привести редокс-уровень Ферми к уровню Ферми в металле. *Повышение потенциала электрода выше равно-*

весного вызывает преимущественное окисление частиц на поверхности раздела.

Наоборот, понижение потенциала электрода по сравнению с его равновесным значением (рис. 1.5, случай 3) вызывает переход электрона от электрода в электролит, что приводит к восстановлению частиц. *Понижение потенциала электрода ниже равновесного вызывает преимущественное восстановление частиц на поверхности раздела.*

Очевидно таким образом, что потенциал электрода представляет собой параметр, контролирующий направление электрохимической реакции. Итак, отталкиваясь от состояния равновесия, возможно:

- благоприятствовать превращению R в O, повышая потенциал электрода;
- благоприятствовать превращению O в R, снижая потенциал электрода.

## 1.5. Гальванический элемент

### 1.5.1. Определение

Абсолютный потенциал электрода невозможно измерить. Однако можно, соединяя две поверхности раздела электрод|электролит, измерить относительный потенциал электрода. Для этого используют гальванический элемент (рис. 1.6).

Гальванический элемент составляется путем объединения двух поверхностей раздела электрод|электролит и двух поверхностей раздела металл 1|металл 2, как это представлено на рисунке 1.6 (в дальнейшем в качестве металла 2 принята медь). Кроме того, два электролита соединяют непосредственно электролитическим соединением (мембрана, ионный мостик, пористое стекло), позволяющим ионам переходить из одного отделения в другое.

Представленный элемент можно символически записать как:

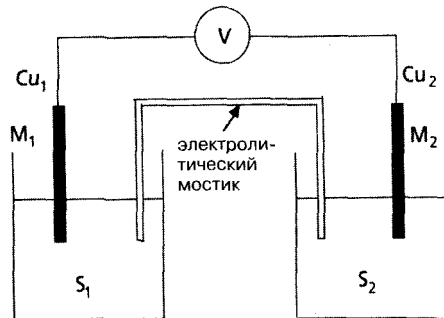
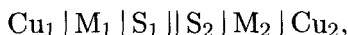


Рис. 1.6. Гальванический элемент и измерение его напряжения при разомкнутой цепи

где символ | представляет собой поверхность раздела электрод|электролит, а символ || — мостик между двумя электролитами.

### 1.5.2. Напряжение элемента и относительный потенциал электрода

Напряжение  $U$ , измеряемое милливольтметром на клеммах элемента при разомкнутой цепи, выражается уравнением:

$$U = \Phi_{\text{Cu}_2} - \Phi_{\text{Cu}_1} = (\Phi_{\text{Cu}_2} - \Phi_{\text{M}_2}) + (\Phi_{\text{M}_2} - \Phi_{\text{S}_2}) + (\Phi_{\text{S}_2} - \Phi_{\text{S}_1}) + (\Phi_{\text{S}_1} - \Phi_{\text{M}_1}) + (\Phi_{\text{M}_1} - \Phi_{\text{Cu}_1}).$$

Или

$$U = E_2 - E_1 + E_j. \quad (1.14)$$

В выражении для напряжения  $U$  мы узнаем электродные потенциалы  $E_1$  и  $E_2$  для поверхностей раздела  $\text{M}_1 | \text{S}_1$  и  $\text{M}_2 | \text{S}_2$ . Кроме того, появляется член  $E_j = (\Phi_{\text{S}_2} - \Phi_{\text{S}_1})$ , называемый диффузионным потенциалом. Обычно этот потенциал пренебрежимо мал<sup>18</sup> по сравнению с электродными разностями потенциала, и тогда

$$U \cong E_2 - E_1.$$

Эту величину можно назвать напряжением элемента при разомкнутой цепи, но чаще встречается выражение «электродвижущая сила» (ЭДС).

*Примечание.* В общем случае записывают  $U = E_{\text{правый}} - E_{\text{левый}}$ , чем определяется положительный или отрицательный знак напряжения элемента при разомкнутой цепи. Однако условно обычно считают, что ЭДС положительна, помещая отрицательный электрод слева.

Таким образом, если один из электродных потенциалов известен, измерение ЭДС элемента  $U$  позволяет определить другой потенциал. Так оказалось возможным создать шкалу относительных электродных потенциалов, приняв определенный полуэлемент в качестве базового. Конкретно для этого выбран стандартный водородный электрод (СВЭ), который представляет собой платиновый электрод в растворе, содержащем ионы  $\text{H}_{\text{aq}}^+$  единичной активности и газообразный водород под стандартным давлением ( $P^\circ = 1$  бар).

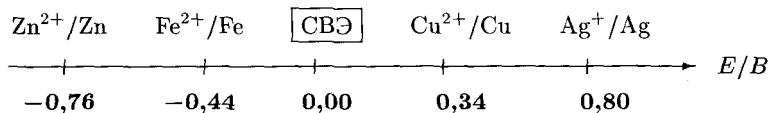
Принято считать потенциал СВЭ равным нулю при всех температурах. Тогда значение потенциала электрода совпадает с ЭДС элемента, если левый полуэлемент представляет собой СВЭ.

<sup>18</sup> Диффузионный потенциал можно свести к минимуму, используя в качестве электролита концентрированную соль, подвижности анионов и катионов которой близки (см. гл. 3).

**Примечание.** Следует отметить, что СВЭ является виртуальным электродом с заданным потенциалом. Действительно, стандартное состояние растворяемого вещества является гипотетическим, при котором раствор с одной стороны имеет концентрацию 1 моль/л и, с другой стороны, является идеальным, т. е. бесконечно разбавленным, раствором. Поэтому непосредственно (без специального расчета) приготовить раствор ионов  $H_{aq}^+$  единичной активности нельзя. Однако можно косвенно определить относительный потенциал СВЭ (по отношению к другому электроду сравнения) экстраполяцией потенциала реального электрода на нулевую концентрацию. На практике предпочитают использовать другие электроды сравнения с известными потенциалами, так как их проще изготовить. Этот вопрос рассмотрен ниже (см. гл. 7).

### Пример.

**Таблица 1.6.** Шкала стандартных потенциалов электродов металлов (электрохимическая серия)



**Примечание 1.** Можно распространить понятие относительного потенциала электрода на случай, когда восстановитель пары является не металлом, а частицей в растворе. Тогда редокс-потенциал пары определяется как относительный потенциал электрода, измеренный для полуэлемента, составленного путем сочетания редокс-пары с инертным металлом (обычно платиной).

### Пример.

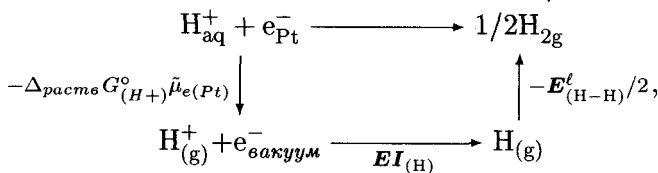
$$E(Fe_{aq}^{3+}/Fe_{aq}^{2+}) = E/СВЭ(Pt|Fe_{aq}^{3+}/Fe_{aq}^{2+}).$$

**Примечание 2.** Можно связать шкалу относительных электродных потенциалов со шкалой электронных энергий. При этом следует отметить, что эти две шкалы имеют разные точки отсчета. Нулем шкалы потенциалов электрода является потенциал СВЭ, тогда как нулем шкалы электронных энергий является энергия электрона в вакууме. Учитывая уравнение (1.6), легко показать, что равновесный потенциал электрода относительно СВЭ  $E/СВЭ$  выражается как

$$E/СВЭ = \frac{-\left(E_{F,0}^{redox} - E_{F,0}^{СВЭ}\right)}{e}.$$



Можно рассчитать  $E_{F,0}^{CBЭ}$  исходя из термодинамического цикла:



откуда получаем:

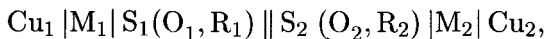
$$E_{F,0}^{CBЭ} = \frac{1}{N_A} \left[ \frac{1}{2} E_{(\text{H}-\text{H})}^\ell + EI_{(\text{H})} + \Delta_{\text{раств.}} G_{(\text{H}^+)}^\circ \right] = -4,3 \text{ эВ.}$$

Это соотношение позволяет перейти от электродных потенциалов относительно СВЭ к абсолютным энергиям Ферми в растворе:

$$E_{F,0}^{\text{redox}} / (\text{эВ}) = -E / (\text{В}) - 4,3.$$

### 1.5.3. Гальванические элементы и электролизеры

Рассмотрим следующую электрохимическую цепь:



которая обозначает ячейку с двумя отделениями, содержащими пары — соответственно  $\text{O}_1/\text{R}_1$  и  $\text{O}_2/\text{R}_2$ .

Будем произвольно считать, что  $E_2 > E_1$ , т. е.  $U = E_2 - E_1 > 0$ .

#### а) Гальванические элементы

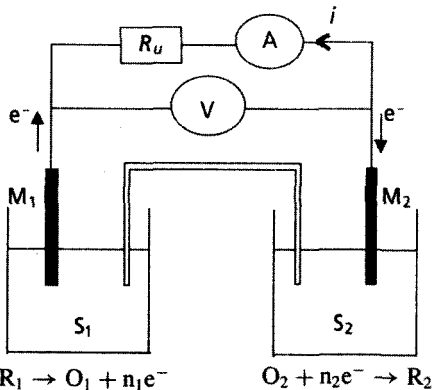


Рис. 1.7. Электрохимическая ячейка, объединяющая пары  $\text{O}_1/\text{R}_1$  и  $\text{O}_2/\text{R}_2$  с электродными потенциалами соответственно  $E_1 < E_2$

Когда электрохимическая ячейка, имеющая ЭДС  $U$ , отличную от нуля, замкнута на внешнюю цепь с конечным сопротивлением, то будет наблюдаться протекание тока  $i \approx U/R_u$  (рис. 1.7)<sup>19</sup>.

Такое устройство называется гальваническим элементом. При работе гальванического элемента происходит восстановление на электроде с более высоким потенциалом (восстановление  $\text{O}_2$ , более сильного окислителя, чем  $\text{O}_1$ ) и окисление на электроде с более низким потенциалом (окисление  $\text{R}_1$ , более сильного восстановителя, чем  $\text{R}_2$ ). Таким образом, в полуячейке 1 электроны освобождаются, а в полуячейке 2 потребляются. Переход электро-

<sup>19</sup>Пренебрегая внутренним сопротивлением элемента по сравнению с сопротивлением  $R_u$ .

нов осуществляется по внешней цепи. Таким образом, происходит *самопроизвольное* функционирование гальванического элемента (т. е. для полной реакции  $\Delta_r G < 0$ ). Химическая энергия всей реакции (пропорциональная  $\Delta_r G$ , см. гл. 3) преобразуется в электрическую, равную  $R_{\text{вн}} i^2 \Delta t$ , где  $\Delta t$  — продолжительность работы.

Условились называть *катодом* тот полюс ячейки, где происходит *восстановление*, а *анодом* ячейки, где происходит *окисление*. В случае гальванического элемента положительный полюс играет роль катода, а отрицательный — анода.

Наконец, замыкание цепи требует прохождения ионов между двумя полуячейками через электролитический мостик или мембрану для поддержания электронейтральности в растворе.

Примеры гальванических элементов и их основные характеристики будут приведены в гл. 11. Здесь мы приведем наиболее распространенные из них:

- элемент Даниэля<sup>20</sup>:  $\text{Zn} | \text{ZnSO}_{4\text{aq}} || \text{CuSO}_{4\text{aq}} | \text{Cu}$
- элемент Лекланше<sup>21</sup>:  $\text{Zn} | \text{ZnCl}_{2\text{aq}}, \text{NH}_4\text{Cl}_{\text{aq}} || \text{MnOOH} | \text{MnO}_2 | \text{C}$
- «щелочной» (alkaline) элемент:  $\text{Zn} | \text{ZnO} || \text{KOH}_{\text{aq}} | \text{MnOOH} | \text{MnO}_2 | \text{C}$

### б) Электролизеры

В этом типе электролитических ячеек смысл реакций на электродах обратен тому, который имеет место в гальванических элементах (рис. 1.8).

Благодаря наличию внешнего источника напряжения электроны движутся в направлении, позволяющем восстанавливать более слабый окислитель ( $O_1$ ) и окислять более слабый восстановитель ( $R_2$ ). Другими словами, химическая реакция происходит в *несамопроизвольном* направлении (для суммарной реакции  $\Delta_r G > 0$ ). Подаваемая электрическая энергия ( $U i \Delta t$ ) преобразуется в химическую энергию (пропорциональную  $\Delta_r G$ ). Теоретически, достаточно приложить к зажимам элемента напряжение  $U$ , по меньшей мере равное разности  $\Delta E$  электрод-

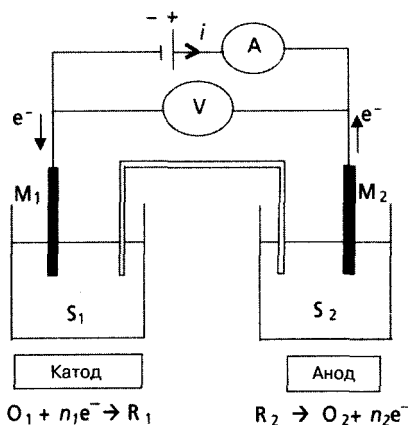


Рис. 1.8. Электролизер, объединяющий пары  $O_1/R_1$  и  $O_2/R_2$  с редокс-потенциалами соответственно  $E_1 < E_2$

<sup>20</sup>J. F. Daniell (1790–1845) — британский физик.

<sup>21</sup>G. Leclanché (1839–1882) — французский инженер.

ных потенциалов, чтобы начался электролиз. Практически же необходимо учитывать так называемое перенапряжение на электродах и джоулевы потери на ненулевом внутреннем сопротивлении элемента, поэтому в действительности всегда  $U > \Delta E$ .

Заметим, что в электролизере обе полуячейки играют роли, обратные по сравнению с гальваническим элементом: в электролизере анод — полюс положительный, катод — полюс отрицательный.

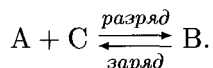
Примеры электролизеров и их основные характеристики будут детализированы в гл. 14. Приведем здесь наиболее важные прикладные задачи.

- Неорганический синтез: хлор/едкий натр (электролиз  $\text{NaCl}_{\text{aq}}$ ).
- Производство металлов высокой чистоты из их солей: Cu, Zn, Ni (в водном растворе); Al, Na, Mg (в расплавленных электролитах).
- Органический синтез: получение адиподинитрила<sup>22</sup>  $\text{NC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CN}$  из акрилонитрила  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$  (метод Монсанто).
- Электролитическое рафинирование (очистка) металлов (в основном меди).
- Защита от коррозии путем электроосаждения тонких слоев Zn, Cr, Ni, и др. на поверхность металлических деталей (см. гл. 12).

#### в) Аккумуляторы

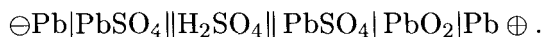
Аккумулятор это электролитическая ячейка, способная функционировать и как гальванический элемент (при разряде аккумулятора), и как электролизер (при зарядке).

Для создания аккумулятора требуется как минимум три типа веществ А, В и С, образующих две редокс-пары А/В и В/С, причем таких, для которых электронный обмен полностью обратим. Полностью работу аккумулятора можно описать уравнением:



В ходе разряда ячейка работает как гальванический элемент и поставляет электрическую энергию во внешнюю среду. Затем в ходе зарядки ячейка работает как электролизер, и при этом происходит регенерация электроактивных веществ А и С.

В случае наиболее распространенного свинцового<sup>23</sup> аккумулятора А, В и С соответствуют веществам  $\text{Pb}_{(\text{s})}$ ,  $\text{PbSO}_{4(\text{s})}$ ,  $\text{PbO}_{2(\text{s})}$ . Символически этот аккумулятор представляют как



<sup>22</sup> Адипонитрил затем химическим путем переводят в гександиамин, необходимый для синтеза нейлона.

<sup>23</sup> Разработан в 1859 г. французским инженером G. Planté (1834–1889).

Подробности работы и основные характеристики этого аккумулятора будут детально изложены в гл. 11.

## Литература

- BARD A. J., FAULKNER L. R. — *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*. Wiley, 2000, chap. 1.
- BERTAGNA V., CHEMLA M. — *L'indispensable en électrochimie*. Breal.
- DEVILLIERS D., MAHÉ E. — *L'actualité chimique*, janvier 2003, p. 31.
- GIRAULT H. H. — *Electrochimie physique et analytique*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, chap. 1.
- LAING M. — *J. Chem Ed.*, vol. 80 (9) p. 1057, 2003.
- SARRAZIN J. ET VERDAGUER M. — *L'oxydoréduction*. Ellipses, chap. 1.
- TREMILLON B. — *Électrochimie analytique et réactions en solution*. Masson, tome 2, chap. VIII.

## ИНТЕРНЕТ

<http://hyperphysics/phy-astr.gsu/edu/hbase/chemical/echemcon.html>

<http://staff.bath.ac.uk/chsjdmc/Electrochem-web/New%20pages/Index.htm>

## ГЛАВА 2

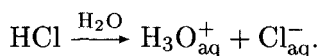
# РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электролитам принадлежит в электрохимии фундаментальная роль. Их растворы являются ионными проводниками, но не обязательно электроактивны. Применяемые при этом соли должны обладать высокой растворимостью, так как они обычно используются в больших концентрациях, чтобы основным механизмом переноса при электрохимических реакциях была диффузия. Измерения проводимости позволяют найти оптимальные концентрации и определить термодинамические постоянные (произведение растворимости и константу кислотности). Сольволиз (дословно — растворение растворителем) представляет собой разрыв ковалентной связи растворенного вещества при его растворении. Он является полным в случае сильных электролитов (т. е. все растворенные молекулы диссоциируют) и частичным для электролитов слабых. Были предложены различные теории для слабых малодиссоциированных электролитов (Аррениус, Оствальд). Для сильных электролитов наиболее часто используется теория Дебая и Хюккеля. Она описывает распределение положительных и отрицательных зарядов в растворе под влиянием электростатического поля.

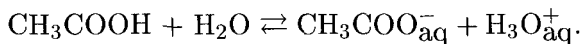
### 2.1. Растворители и растворяемые вещества

#### 2.1.1. Определения

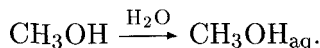
*Растворитель* является веществом, присутствующим в избытке по сравнению с другими, называемыми *растворяемыми веществами*. Среди последних есть *электролиты*, растворы которых проводят электрический ток, и *неэлектролиты*, растворы которых ток не проводят. Различают *сильные электролиты*, которые диссоциируют в растворе полностью, и *слабые электролиты*, которые диссоциируют частично. Например, нитрат калия  $\text{KNO}_3$ , перхлорат лития  $\text{LiClO}_4$ , соляная кислота  $\text{HCl}$  являются в водных растворах сильными электролитами, которые в растворе полностью переходят в ионы:



Уксусная кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  — электролит слабый, так как она диссоциирует в воде частично:



Метанол  $\text{CH}_3\text{OH}$  и глюкоза  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  не являются электролитами в водных растворах, так как они не дают ионов при реакции с водой:

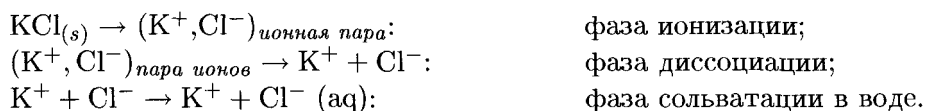


### Отступление 2.1. Сванте Аррениус (1859–1927)

Одна из важнейших работ Сванте Аррениуса связана с электролитической диссоциацией. Исследование проводимости растворов и сопоставление их химических и термодинамических свойств позволили Аррениусу установить, что диссоциация электролитов происходит в отсутствие электрического поля. Созданная им теория сыграла определяющую роль в развитии физической химии. Его диссертация была плохо принята ученым советом, эта теория была раскритикована химиками, которые удивлялись, как могут очень устойчивые вещества распадаться без заметного термического эффекта. Нужна была поддержка Оствальда, чтобы теория электролитической диссоциации стала общепризнанной.

#### 2.1.2. Образование раствора электролита

При растворении электролита в растворе различают три этапа: этапы ионизации (образования пар ионов), диссоциации и сольватации:



##### а) Важность полярности растворителя

Молекула обладает ненулевым дипольным моментом, когда электрические центры тяжести положительных ( $q^+$ ) и отрицательных ( $q^-$ ) зарядов не совпадают. Обозначим, что  $|q^+| = |q^-| = q$ . Пусть  $d$  — расстояние между этими двумя центрами тяжести (рис. 2.1).

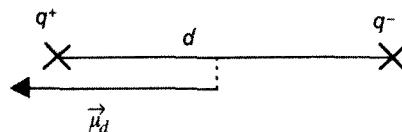


Рис. 2.1. Дипольный момент  $\mu_d$  молекулы А–В

Пусть  $\vec{\mu}_d$  — дипольный момент связи А–В (рис. 2.1). Он является функцией заряда диполя и расстояния между зарядами  $q^+$  и  $q^-$ :

$$\vec{\mu}_d = q \cdot \vec{d}$$

Здесь  $\mu$  направлено от минуса к плюсу (международное соглашение), имеет размерность [Кл · м] (Кулон · метр) или у химиков [Д] (дебай), причем

$$1 \text{ Д} = \frac{1}{3} \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м}.$$

**Примечание.**  $\delta \times 100$  называется ионным процентом связи (выражается в ионных процентах):

$$(|q| = \delta \cdot e) \quad \text{и} \quad \vec{\mu}_d = q \cdot \vec{d} = \delta \cdot e \cdot \vec{d}.$$

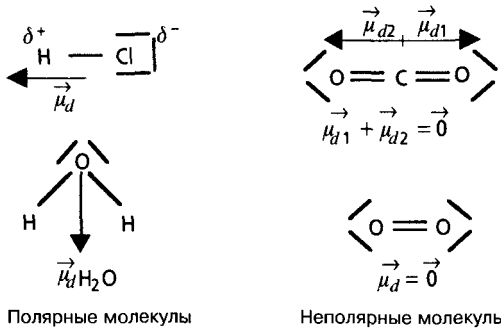


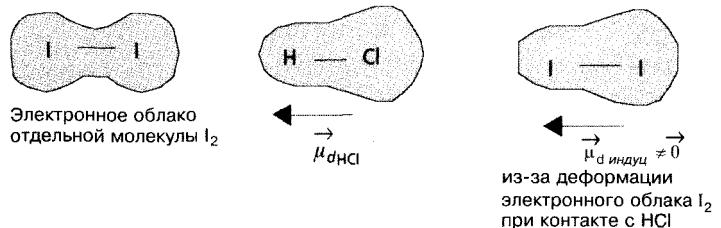
Рис. 2.2. Полярные (HCl, H<sub>2</sub>O) и неполярные (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) молекулы

Обладающие ненулевым постоянным дипольным моментом молекулы называются *полярными* (например: H<sub>2</sub>O, HCl, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O). Молекулы, не обладающие таким моментом, называются *неполярными* (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>). Неполярные молекулы, обладающие индуцированным другой соседней молекулой дипольным моментом, называются *поляризованными* (I<sub>2</sub>).

**Примечание.** При множестве связей в одной молекуле имеет место векторное сложение дипольных моментов:  $\vec{\mu}_d = \sum_i \vec{\mu}_{d,i}$ .

Поляризуемая молекула обычно состоит их атомов, обладающих большим электронным облаком (например, I, Br — рис. 2.3). Чем более диффузно и велико электронное облако, тем больше оно могло бы деформироваться под электростатическим влиянием другого диполя. Деформация облака позволяет формировать второй индуцированный диполь.

Рис. 2.3. Поляризуемые молекулы

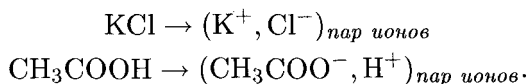


из-за деформации электронного облака I<sub>2</sub> при контакте с HCl

**Примечание.** Полностью неполярная молекула обладает ненулевым, так называемым мгновенным дипольным моментом, который возникает вследствие асимметрии электронного облака в некоторый момент  $t$ . Среднее значение всех мгновенных дипольных моментов во времени равно нулю.

#### б) Процесс ионизации

При этом процессе растворяемое вещество типа KCl или  $\text{CH}_3\text{COOH}$  преобразуется растворителем (здесь — вода) в пару ионов:



Молекула растворяемого вещества обязательно должна быть *полярной*.

#### в) Роль растворителя

Чтобы позволить такое разделение зарядов, сама молекула растворителя должна также быть *полярной*. Дипольный момент растворителя взаимодействует с моментом растворяемого вещества. Говорят, что имеется полная поляризация связи в растворяемом веществе. Растворитель называется ионизатором. Ионизирующее свойство растворителя связано с величиной его дипольного момента (выражается в дебаях). Таким образом, вода является ионизирующим растворителем, тогда как гексан и бензол им не являются.

**Таблица 2.1.** Значение дипольного момента  $\mu_d$  некоторых растворителей при 25 °C

Растворитель	Вода	$\text{NH}_3$	Этанол	Ацетон	Эфир	$\text{CCl}_4$	Гексан
$\mu_d, \text{Д}$	1,86	1,50	1,70	2,90	1,15	0	0

### 2.1.3. Диэлектрическая постоянная $\epsilon_r$ растворителя

#### а) Закон Кулона

Закон Кулона дает выражение для электростатической силы, возникающей между двумя любыми зарядами  $Q_1$  и  $Q_2$  на расстоянии  $r$ :

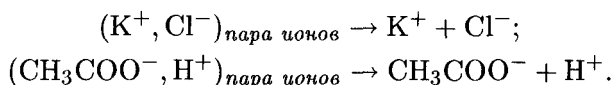
$$F = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2},$$

где  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума;  $\epsilon_r$  — относительная диэлектрическая проницаемость среды по отношению к вакууму, т. е.  $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ .



## б) Процесс диссоциации

Это процесс, при котором ионы ионных пар разделяются растворителем (в данном случае — водой):



Очевидно, что процесс ионизации тем слабее, чем больше значение  $\epsilon_r$ . В воде ионные пары редки, однако некоторые соли, например сернокислый кальций  $\text{CaSO}_4$  находятся частично в форме ионных пар. И напротив, такой кристалл, как хлористый кальций, здесь полностью диссоциируют.

## в) Роль растворителя

Говорят, что растворитель является диссоциирующим или диспергирующим, если он обладает большим значением величины  $\epsilon_r$ .

**Таблица 2.2.** Значения относительной диэлектрической проницаемости некоторых растворителей

Растворитель	Вода	Этиловый спирт	Ацетон	$\text{NH}_3$	Диэтиловый эфир
$\epsilon_r$	80	24	21	17	4

Все растворимые вещества, электролиты или нет, неизбежно растворяются, т. е. они окружены молекулами растворителя, в этом суть процесса сольватации. Чем меньше молекула и чем больше ее заряд, тем лучше она сольватируется в полярном растворителе. Например, протон  $\text{H}_{\text{aq}}^+$ , находящийся в воде, часто записывают как  $\text{H}_3\text{O}^+$ , так как он окружен большим количеством молекул воды.

## 2.1.4. Межмолекулярные связи

Есть три типа межмолекулярных связей, устанавливаемых между растворимым веществом и растворителем.

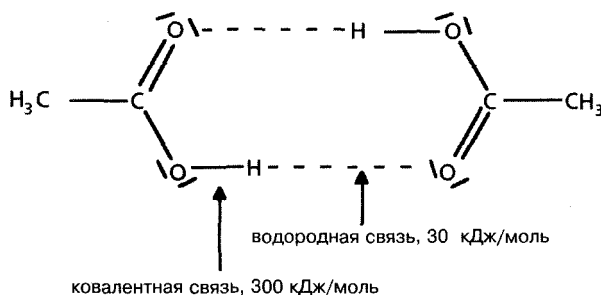
## а) Взаимодействия Ван-дер-Ваальса

Это электростатические силы с низкой энергией (от 1 до 10 кДж/моль). Они возникают в результате взаимодействий между диполями. Силы Ван-дер-Ваальса являются важными для объяснения многих свойств веществ, в частности, физической адсорбции и капиллярности. Эти силы пропорциональны  $1/r^7$ , что говорит об их резком уменьшении с увеличением расстояния. Различают взаимодействия постоянный диполь/постоянный диполь (тип Кеесома, от 0,5 до 3 кДж/моль); постоянный диполь/индуцированный диполь (тип Дебая, от 0,02 до 0,5 кДж/моль) и взаимодействия между мгновенными диполями (тип Лондона, от 0,5 до 3 кДж/моль).

## б) Водородная связь

Она присутствует в большинстве случаев между атомами N, O, F, с одной стороны, и водородом — с другой: N–H, O–H, F–H (рис. 2.4). В этих связях порядок значений энергии составляет от 20 до 30 кДж/моль. Действительно, эти атомы имеют одновременно *сильную электроотрицательность*  $\chi_m$  и *малый атомный диаметр*.

Рис. 2.4. Водородная связь в уксусной кислоте



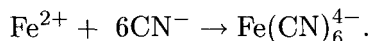
Водородная связь геометрически линейна: входящие в нее три атома расположены по прямой.

Таблица 2.3. Энергия водородной связи

Связь	Энергия (кДж/моль)
O–H----O	24
O–H----N	20
F–H-----F	28
N–H----N	20

## в) Координационная связь в комплексах

Эта связь встречается в структурах и формированиях комплексов. Комплекс — это многоатомная структура, сформированная из одного центрального иона (или одного атома), вокруг которого скоординированы атомы, ионы или молекулы, называемые лигандами. Например:



Центральным является обычно переходный элемент  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , атом которого имеет незаполненные орбитали. Возникающая связь является координационной, т. е. пара связующих электронов дана только лигандом. Речь идет о кислотно-щелочной реакции в смысле Льюиса: основание Льюиса представлено лигандом, а кислота — металлом. Такие связи имеют высокую энергию порядка 100–300 кДж/моль.

## 2.2. Подвижность ионов в растворе

### 2.2.1. Определения

Ионная проводящая среда содержит носители зарядов массой  $m$  с зарядом  $ze$ . Если создать электрическое поле  $\vec{E}$ , то на ионы действует сила  $\vec{F} = ze\vec{E}$ .

Итак, частицы вступают во взаимодействие с окружающими молекулами. Возникает торможение, которое обусловлено силой, направленной навстречу скорости  $\vec{v}$ . Вводя коэффициент трения  $\zeta$ , представим уравнение движения в виде:

$$ze\vec{E} - \zeta\vec{v} = m\frac{d\vec{v}}{dt}.$$

Установившийся режим наступает очень быстро (порядка  $10^{-10}$  с), тогда  $d\vec{v}/dt = 0$ . Получим:

$$\vec{v} = \frac{\vec{F}}{\zeta} = \frac{ze\vec{E}}{\zeta} = u\vec{E},$$

где  $u = ze/\zeta$ .

Например, в бесконечно разбавленном растворе самым подвижным является ион  $\text{H}_3\text{O}^+$  при  $u_{\text{H}^+} = 36 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , а также ион  $\text{НО}^-$  при  $u_{\text{H}^+} = 20,64 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ .

Прибегнув к аппроксимации, согласно которой ионы рассматриваются как сферы радиусом  $r$ , можно рассчитать подвижность  $u$  в жидкости вязкостью  $\eta$ , используя формулу Стокса:

$$u = \frac{ze}{6\pi\eta r}.$$

*Примечание.* В уравнение входит радиус сольватированной частицы (но не радиус атома или иона).

### 2.2.2. Числа переноса

По определению числом переноса иона  $t_i$  считают долю полного тока, переносимую этим ионом. В общем случае для раствора, содержащего ионы вида  $i$ , имеем:

$$t_i = \frac{C_i |z_i| u_i}{\sum_i C_i |z_i| u_i},$$

где  $C_i$  — концентрация ионов вида  $i$  в молях на литр раствора;  $z_i$  — заряд ионов вида  $i$ ;  $u_i$  — подвижность ионов вида  $i$ .

Из определения  $t_i$  следует, что сумма чисел переноса всех ионов раствора равна единице:

$$\sum_i t_i = 1.$$

В случае одного растворенного вещества, каждый ион которого однозаряден, будем иметь  $t_{\pm} = i_{\pm}/i$ , где  $t_{\pm}$  — доля тока, переносимого положительным или отрицательным ионом (величина безразмерная);  $i$  — ток, переносимый раствором, как сумма токов катионов и анионов.

Из этого следует, что

$$t_+ + t_- = 1 \quad \text{и} \quad \frac{t_+}{t_-} = \frac{u_+}{u_-};$$

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad \text{и} \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \quad (\text{для конечного разбавления});$$

или

$$t_+^0 = \frac{u_+^0}{u_+^0 + u_-^0} \quad \text{и} \quad t_-^0 = \frac{u_-^0}{u_+^0 + u_-^0} \quad (\text{для бесконечного разбавления}).$$

Эти определения и свойства пригодны только в случае, если возможные вторичные реакции не вводят новых ионов в раствор.

Для измерения чисел переноса ионов в растворе используется прибор Хитторфа<sup>1</sup>, схема которого приведена на рис. 2.5.

Эта ячейка состоит из трех отсеков (А, М, С). Крайние отсеки содержат электроды. Каждый отсек имеет кран, который позволяет в конце электролиза собрать различные фракции. На ячейку подается постоянный ток от стабилизированного источника. В этом случае оценивается количество зарядов (в кулонах), прошедшее по цепи, путем измерения тока и длительности электролиза.

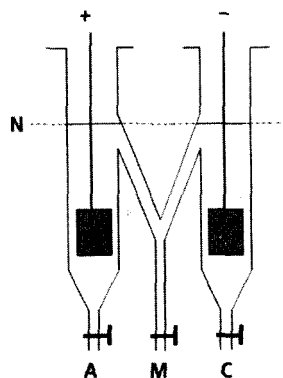


Рис. 2.5. Схема ячейки Хитторфа

**Примечание.** В ходе электролиза следует принять меры для того, чтобы не было смешивания между различными отсеками. Следовательно, следует устранить все возможности встряхивания, нагревания, обильного газовыделения.

Расчет количества перенесенных ионов осуществляется на основе изменения концентрации в анодных и катодных отсеках, которая определяется анализом по окончании электролиза. На основе определения чисел переноса вычисляют подвижности ионов.

<sup>1</sup>J. W. Hittorf (1824–1914) — немецкий физик.

## 2.3. Электрическая проводимость $G$ и удельная проводимость $\kappa$ раствора

### 2.3.1. Принцип действия кондуктометра

Электрическая проводимость раствора  $G$  измеряется с помощью кондуктометра (или омметра) и кондуктометрической ячейки (рис. 2.6). Эта ячейка состоит из стеклянного корпуса и двух параллельных металлических пластин одинаковой площади  $A$ , расположенных на расстоянии  $\ell$  одна от другой. Эти две пластины представляют собой платиновые электроды, покрытые платиновой чернью. Их поляризацию минимизируют путем использования переменного напряжения.

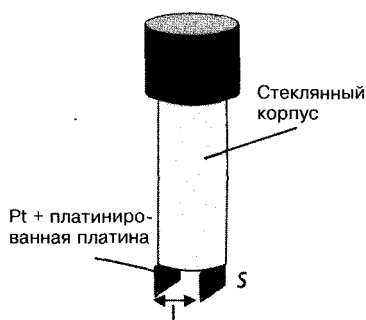


Рис. 2.6. Кондуктометрическая ячейка

Переменное напряжение ( $f = 1000$  Гц), кроме того, устраняет электролиз и, следовательно, изменение состава раствора.

Электрическая проводимость  $G$  раствора, выраженная в сименсах (См), является величиной, обратной сопротивлению  $R_u$  ( $G = 1/R_u$ ). Она связана с удельной проводимостью  $\kappa$  следующим соотношением:

$$G = \frac{\kappa}{k_{эл}}; \quad R_u = k_{эл}\kappa^{-1},$$

где  $k_{эл} = \frac{\ell}{A}(m^{-1})$  — постоянная ячейки;  $R_u$  — сопротивление раствора (Ом);  $\kappa$  — удельная электрическая проводимость раствора (См/м);  $\kappa^{-1}$  — удельное сопротивление раствора (Ом · м).

На практике постоянную ячейки выражают в  $cm^{-1}$ . Когда хотят измерить значения удельной электрической проводимости, предварительно калибруют кондуктометрическую ячейку, используя растворы KCl с известными электрическими проводимостями и концентрациями. Это позволяет определить значение  $k_{эл}$ .

**Примечание.** Калибровка не является необходимой, когда хотят измерить только изменение электрической проводимости в ходе титрования, например для определения точки эквивалентности.

### 2.3.2. Определения основных величин

а) Удельная молярная ионная проводимость  $\lambda_i$  иона  $i$   
Эта проводимость определяется следующим выражением:

$$\lambda_i = z_i \cdot u_i \cdot F,$$

где  $u_i$  — подвижность иона (скорость, приобретенная под действием единичного внешнего поля);  $F$  — постоянная Фарадея.

Удельная молярная ионная проводимость иона  $i$  зависит от температуры и концентрации всех находящихся в исследуемом растворе ионов (ионной силы  $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \frac{C_i}{C_{\text{соль}}}$ ). Для бесконечно разбавленного раствора ( $I = 0$ ) должно быть  $\lambda_i = \lambda_i^\circ$ , где  $\lambda_i^\circ$  — называется предельной удельной молярной проводимостью иона  $i$ :

$$\left[ \lambda_i^\circ = \lim_{I \rightarrow 0} \lambda_i \right].$$

На практике используются значения  $\lambda_i^\circ$ , приводимые в таблицах для 25 °С (см. приложение П.5).

*б) Предельная эквивалентная ионная удельная проводимость  $i$ -го иона*

При нулевой ионной силе удельная проводимость иона  $i$  выражается также по отношению к одному молю зарядов иона  $i$  (См · м<sup>2</sup>/моль). Для однозарядных ионов (Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, K<sup>+</sup>, ...) предельная эквивалентная ионная удельная проводимость равна предельной эквивалентной молярной удельной проводимости. Для многозарядных ионов (Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) следует:

$$\lambda_{\text{Ca}^{2+}}^\circ = 2\lambda_{\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}}^\circ; \quad \lambda_{\text{PO}_4^{3-}}^\circ = 3\lambda_{\frac{1}{3}\text{PO}_4^{3-}}^\circ.$$

*в) Удельная проводимость  $\kappa$  раствора (См/м)*

Она зависит от всех находящихся в растворе ионов. В разбавленных растворах ( $\lambda_i \approx \lambda_i^\circ$ ) она выражается как

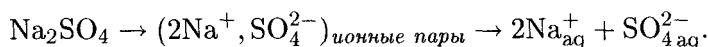
$$K = \sum_{\text{ионов}} \lambda_i^\circ \cdot C_i.$$

**Примечание.** Концентрация  $C$  в системе СИ выражается в моль/м<sup>3</sup>, а не в обычных единицах моль/л.

Удельная проводимость раствора повышается с ростом температуры на 1 °С приблизительно на 2 %.

*г) Молярная удельная проводимость  $\Lambda$  собственно электролита в растворе*

Сильный электролит Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (имеющий концентрацию  $C$ ) полностью диссоциирует в воде согласно реакции:



Удельную молярную проводимость электролита  $\Lambda(\text{Na}_2\text{SO}_4)$  определяют как

$$\Lambda_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = K/C.$$

**Примечание 1.** В случае слабого электролита ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) концентрация каждого иона ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и  $\text{Na}^+$ ) равна  $\alpha_i C$ , где  $\alpha_i$  — степень диссоциации слабого электролита.

**Примечание 2.**  $\Lambda$  используется для электролитов (анион + катион), а  $\lambda$  в случае отдельно взятого иона.

## 2.4. Сильные и слабые электролиты

В 1900 г. Кольрауш<sup>2</sup> показал, что экспериментально полученная функция  $\Lambda = f(\sqrt{C})$  является линейной для некоторых сильных электролитов (например,  $\text{KCl}$ ). Именно эта экспериментальная база и позволяет определить и отличить сильный электролит от слабого. Эти два типа электролитов очень по-разному ведут себя в эксперименте:  $\Lambda^\circ$  можно определить только в случае сильного электролита (рис. 2.7).

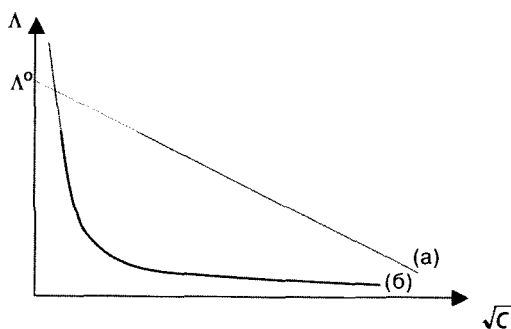


Рис. 2.7. Закон Кольрауша для сильного (а) и слабого (б) электролита

Позже Дебай и Хюккель предложили уравнение, отражающее экспериментальный факт, найденный Кольраушем для сильных электролитов:

$$\Lambda = \Lambda^\circ - A\sqrt{C}, \quad (2.1)$$

где  $A$  — постоянная величина.

Уравнение (2.1) показывает, что удельная проводимость электролита уменьшается с ростом концентрации. Этот эффект можно понять, рассматривая перемещение иона электролита под действием электрического поля. Это перемещение тормозится окружающей ионной атмосферой. Она имеет время релаксации, которое и приводит к замедлению миграции. Кроме того, движение противоионов «в противотоке» рассматриваемому иону (ионы с противоположным знаком мигрируют в противоположном

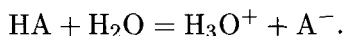
<sup>2</sup>F. W. G. Kohlrausch (1840–1910) — немецкий физик.

направлении) также стремится затормозить перемещение. Таким образом, чем выше ионная сила, тем слабее проводит ток электролит (в пересчете на одинаковое количество частиц). Параметр  $\Lambda$  зависит от стехиометрии электролита, а не от его специфической природы.

При бесконечном разбавлении предельная молярная удельная проводимость  $\Lambda^\circ$  равняется сумме предельных удельных проводимостей катионов и анионов. Например, для NaCl имеет место следующее соотношение:

$$\Lambda^\circ = \lambda_{\text{Na}^+}^\circ + \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ.$$

Полученная кривая в случае слабого электролита нелинейна (рис. 2.7, б). Например, в случае слабой кислоты имеет место равновесие



Если растворить в воде  $C$  моль на литр кислоты, то, пренебрегая концентрацией ионов  $\text{HO}^-$  в растворе (и концентрацией ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ , возникающих при автопротолизе воды), получим:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = \alpha_i C,$$

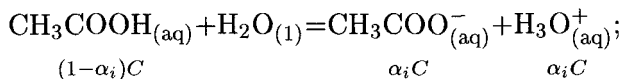
где  $\alpha_i$  — степень ионизации кислоты.

Тогда имеем:

$$\Lambda = \alpha_i \cdot \Lambda^\circ - A \alpha_i \sqrt{\alpha_i C}. \quad (2.2)$$

Степень ионизации кислоты  $\alpha_i$ , будучи функцией ее концентрации  $C$ , приводит к нелинейности зависимости  $\Lambda = f(C)$ , и определение  $\Lambda^\circ$  путем экстраполяции становится невозможным.

Исходя от этой степени диссоциации, можно рассмотреть константу диссоциации слабого электролита. Например, возьмем следующую реакцию:



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(\alpha_i C)^2}{(1-\alpha_i)C} = \frac{(\alpha_i)^2 C}{(1-\alpha_i)}.$$

Так как при постоянной температуре  $K_a$  — величина постоянная, предыдущее выражение показывает, что с уменьшением концентрации  $C$  увеличивается  $\alpha_i$ . Другими словами, когда  $C \rightarrow 0$ ,  $\alpha_i \rightarrow 1$  и диссоциация становится полной, а разведение (разбавление) бесконечным. Этот факт называется законом разведения Оствальда. Таким образом, чем больше электролит разбавлен, тем более он диссоциирован.



## 2.5. Теория Дебая–Хюккуля

### 2.5.1. Введение

В 1923 г. физики Петер Дебай (1884–1996) и Эрих Хюккель (1896–1980) опубликовали теорию, касающуюся проводимости сильных электролитов. Они развили модель ионной атмосферы, имея целью расчет коэффициента активности  $\gamma$  (соотношение между активностью и концентрацией ионов в растворе), который позволяет определить свободную энтальпию ион-ионного взаимодействия.

В растворах электролитов имеет место энергия кулоновского взаимодействия заряженных частиц. По определению, его вклад равен  $k_B T \lg \gamma$  для одного иона (или  $RT \lg \gamma$  для моля ионов). Энергия взаимодействия равна нулю, если состоянием начала отсчета является бесконечно разбавленный раствор или в случае, если уже растворенные ионы расположены на больших расстояниях один от другого. С увеличением ионной концентрации следует учитывать, что сближение ионов создает локальный электростатический потенциал  $\varphi$ . Дебай и Хюккель для разработки своей модели приняли следующие гипотезы:

- рассматриваются только кулоновские силы (силами Ван-дер-Ваальса пренебрегаем);
- при любой концентрации электролит полностью диссоциирован;
- за диэлектрическую постоянную  $\epsilon$  раствора принято значение этой величины для чистого растворителя;
- ионы рассматриваются как твердые сферы;
- энергия электростатического взаимодействия слаба по сравнению с энергией теплового движения в растворе.

### 2.5.2. Расчет объемной плотности заряда

Пусть  $N_i^\infty$  — средняя объемная концентрация ионов типа  $i$  (количество ионов на  $\text{м}^3$ ) и заряда  $z_i e$ .

Ионы распределены в растворе согласно закону Больцмана. Концентрация  $N_i(r)$  ионов типа  $i$  в элементарном объеме на расстоянии  $r$  от центрального иона определяется выражением:

$$N_i(r) = N_i^\infty \exp(-z_i e [\varphi(r) - \varphi(\infty)]) / k_B T,$$

где  $\varphi(r)$  — электрический потенциал на расстоянии  $r$  от центрального иона.

Приняв за нуль потенциал внутри раствора ( $\varphi(\infty) = 0$ ), получим:

$$N_i(r) = N_i^\infty \exp(-z_i e \varphi(r)) / k_B T.$$

Плотность электрического заряда  $\rho(r)$  на этом расстоянии получается сложением составляющих  $z_i e N_i(r)$  для всех типов имеющихся ионов и определяется как

$$\rho(r) = \sum z_i e N_i^\infty \exp(z_i e \varphi(r)) / k_B T. \quad (2.3)$$

Важная гипотеза модели предполагает, что электростатическое взаимодействие слабо по сравнению с энергией теплового движения  $z_i e \varphi(r) \ll k_B T$ , что позволяет линеаризовать уравнение (2.3). Тогда получим:

$$\rho(r) = \sum z_i e N_i^\infty \left[ 1 - \frac{z_i e \varphi(r)}{k_B T} \right].$$

Электрическая нейтральность раствора дает  $\sum z_i e N_i^\infty = 0$ , откуда следует:

$$\rho(r) = - \sum \frac{z_i^2 e^2 N_i^\infty \varphi(r)}{k_B T} = - \frac{e^2}{k_B T} \sum [z_i^2 N_i^\infty] \varphi(r). \quad (2.4)$$

Соотношение (2.4) показывает линейную связь плотности заряда и электрического потенциала.

### 2.5.3. Расчет электростатического потенциала

При расчете электрического потенциала  $\varphi(r)$  используется уравнение Пуассона:

$$\Delta^2 \varphi = - \frac{\rho}{\varepsilon}, \quad (2.5)$$

которое в полярных координатах (введенных вследствие сферической симметрии) имеет вид:

$$\frac{\partial^2 \varphi(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} = - \frac{\rho(r)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}.$$

Из уравнений (2.4) и (2.5) получим:

$$\frac{\partial^2 \varphi(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} = \frac{e^2}{k_B T \varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum [z_i^2 N_i^\infty] \varphi(r) = \kappa_D^2 \varphi(r), \quad (2.6)$$

полагая

$$\kappa_D^2 = \frac{e^2}{k_B T \varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum z_i^2 N_i^\infty, \quad (2.7)$$

где  $\kappa_D$  — постоянная величина с размерностью, обратной размерности расстояния, называемая дебаевской длиной.

Решение дифференциального уравнения (2.6) дает выражение для электрического потенциала:

$$\varphi(r) = \frac{z_c e}{k_B T \varepsilon_0 \varepsilon_r} \left[ \frac{e^{\kappa_D b}}{1 + \kappa_D b} \right] \frac{e^{-\kappa_D r}}{r}, \quad (2.8)$$

где  $z_c$  — заряд центрального иона;  $b$  — приближенное минимальное расстояние ион-ион, т.е. радиус ионной атмосферы вокруг центрального иона.

Вводя ионную молярную концентрацию ( $C_i = N_i^\infty / (1000N_A)$ ) в уравнение (2.7), получим:

$$\kappa_D^2 = \frac{1000N_A e^2}{k_B T \epsilon_0 \epsilon_r} \sum z_i^2 C_i = \frac{2000F^2}{RT \epsilon_0 \epsilon_r} I, \quad (2.9)$$

где  $I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$  — ионная сила в шкале концентраций.

Таким образом, с увеличением ионной силы радиус экранирования  $\kappa_D$  уменьшается. Средний радиус ионной атмосферы, который равен расстоянию экранирования заряда, уменьшается при возрастании ионной силы.

#### 2.5.4. Расчет коэффициента активности

Используя уравнение (2.8), можно рассчитать потенциал  $\varphi_{атм}$ , созданный собственной ионной атмосферой, т. е. остаток после вычитания потенциала, связанного с центральным ионом:

$$\varphi_{атм}(r) = \frac{z_c e}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r} \left[ \frac{e^{\kappa_D b}}{1 + \kappa_D b} \right] \frac{e^{-\kappa_D r}}{r} - \frac{z_c e}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r}. \quad (2.10)$$

Для значения  $\varphi_{атм}$  при  $r = b$  (минимальное расстояние сближения) следует:

$$\varphi_{атм}(b) = \frac{-z_c e}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r} \frac{\kappa_D}{1 + \kappa_D b}.$$

Тогда можно оценить энергию взаимодействия ион-ион как работу, выполненную при зарядении иона от нуля до  $z_c e$ , через создаваемый ионной атмосферой потенциал:

$$W_{ион-ион} = N_A \int_0^{z_c e} \varphi_{атм}(b) dq = -\frac{N_A}{8\pi \epsilon_0 \epsilon_r} \frac{\kappa_D z_c^2 e^2}{1 + \kappa_D b}. \quad (2.11)$$

Итак, энергия ион-ионного взаимодействия является здесь главной причиной отклонения от идеальности. Можно считать, что эта работа равна изменению свободной молярной энтальпии  $\Delta_r G$ , связанной с переходом от идеального раствора (без ион-ионного взаимодействия) к реальному раствору.

Коэффициент  $\gamma_i$  активности иона  $i$  связан с  $\Delta_r G$  соотношением

$$\Delta_r G = RT \lg \gamma_i. \quad (2.12)$$

Таким образом, из уравнений (2.11) и (2.12) можно получить выражение для коэффициента активности:

$$\lg \gamma_i = -\frac{z_i^2 e^2}{8\pi \epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \frac{\kappa_D}{1 + \kappa_D b}.$$

Вводя ионную силу  $I$  из уравнения (2.9), получим окончательное выражение для коэффициента активности:

$$\lg \gamma_i = -z_i^2 \frac{A\sqrt{I}}{1 + b_i B\sqrt{I}}, \quad (2.13)$$

где

$$B = \frac{\kappa_D}{\sqrt{I}} = F \sqrt{\frac{2000}{\epsilon_0 \epsilon_r R T}}; \quad A = \frac{e^2 B}{8\pi \epsilon_0 \epsilon_r k_B T (\lg 10)}.$$

Величины  $A$  и  $B$  — постоянные, которые зависят только от диэлектрической постоянной. В воде  $A$  и  $B$  составляют при  $25^\circ\text{C}$  соответственно  $0,51$  и  $3,29 \cdot 10^9$  моль $^{1/2} \cdot \text{л}^{-1/2} \cdot \text{м}^{-1}$ .

**Примечание 1.** Когда ионная сила не слишком велика (раствор достаточно разбавлен), член  $b_i B I^{1/2}$  пренебрежимо мал, и можно пользоваться следующим упрощенным выражением:

$$\lg \gamma_i = -0,5 z_i^2 \sqrt{I}.$$

**Примечание 2.** По этой формуле можно рассчитывать только средний коэффициент активности электролита  $C^{z+}A^{z-}$

$$\lg \gamma_{\pm} = -z_+ z_- \frac{A\sqrt{I}}{1 + b_{\pm} B\sqrt{I}},$$

где  $b_{\pm}$  — минимальное расстояние сближения катиона и аниона.

## Литература

- DAUMARIE F., GOUBARD F., GRIESMAR P., SADKI S. — *La chimie au CAPES, préparation méthodique aux épreuves écrites, 1 chimie physique et inorganique*, Hermann, 2002.
- FOSSET B., LEFROU C., MASSON F., MINGOTAUD C. — *Chimie physique expérimentale*. Hermann, 2000, chap. 1.
- GIRAULT H. H. — *Électrochimie physique et analytique*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2001, chap. 3.

## ГЛАВА 3

# ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В гл. 1 мы рассмотрели теоретические основы, позволяющие на качественном уровне понять процессы, протекающие в электрохимических системах. Цель настоящей главы — перейти к количественному описанию явлений, происходящих на границе раздела между электродом и электролитом. Стратегия состоит в том, чтобы адаптировать хорошо известные законы термодинамики химических реакций в гомогенной среде (растворе) к электрохимическим системам. Чтобы это осуществить, следует напомнить о фундаментальной разнице между двумя ситуациями: при протекании электрохимического процесса соприкасающиеся фазы несут электрические заряды. Следствием этого является то, что кроме обычных переменных, позволяющих описать состояние химической системы (давление, температура, состав), мы должны будем учитывать также электростатический потенциал каждой из фаз.

### 3.1. Фарадеевские и нефарадеевские процессы

В гл. 1 мы рассматривали электрохимическую реакцию как переход электронов через границу раздела между металлом и электролитом, вызывающую изменение химического состава электролита. Когда поляризация границы раздела металл|раствор (M|P) приводит к переходу электрона и вещество из окисленного состояния переходит в восстановленное (и наоборот), говорят о *фарадеевском процессе*. Это подразумевает, что данный процесс реализуется в соответствии с законом Фарадея<sup>1</sup>, который утверждает, что количество вещества, прореагировавшего в электрохимической реакции, пропорционально количеству электричества  $Q$ , пересекающего границу раздела:

$$\text{Число прореагировавших молей} = Q/nF.$$

*Примечание.* Можно отметить, что такой же тип соотношения используется обычно для расчета количества электричества  $Q$ ,

<sup>1</sup>Существует несколько законов Фарадея, в том числе и в электродинамике.

эквивалентного количеству  $n$  молей заряженных частиц, независимо от того, связано ли их происхождение с электрохимической реакцией или с любым другим преобразованием (например, с растворением соли).

Однако протекание некоторого количества электричества к границе раздела электрод|электролит не обязательно вызывает химическое преобразование из окислителя в восстановитель или обратно. Действительно, существование разности потенциалов на границе раздела ( $\Phi_M - \Phi_P$ ) определяет некоторое равномерное распределение зарядов с одной и с другой стороны от этой границы, подобно тому, как это наблюдается в конденсаторе. При этом возможно, что изменение разности ( $\Phi_M - \Phi_P$ ) не вызовет перехода электронов через границу раздела, а просто приведет к перераспределению зарядов вблизи этой границы. Тогда говорят о *нефарадеевских процессах*.

Изучение нефарадеевских процессов возможно в условиях, при которых электрод ведет себя как идеально поляризуемый (ИПЭ), т. е. когда имеется область потенциалов, в которой отсутствует перенос электронов через границу раздела. Это, например, случай контакта платинового электрода с водным раствором электролита, не содержащим иных электроактивных веществ, кроме самого растворителя. Тогда областью потенциалов, в которой электрод является ИПЭ, будет интервал между потенциалами восстановления и окисления воды.

Моделирование нефарадеевских процессов требует описания поверхности раздела на микроскопическом уровне. По теореме Гаусса мы знаем, что *избыточный заряд* на металле может располагаться *только на поверхности*. Таким образом, в зависимости от значения потенциала металла  $\Phi_M$  и его природы на металлической стороне границы раздела может существовать избыток положительных или отрицательных зарядов. В силу электронейтральности границы раздела этот избыток заряда должен быть скомпенсирован противоположными зарядами со стороны раствора. Возникает вопрос, каким образом в электролите распределяется избыток положительного или отрицательного заряда, необходимый для компенсации заряда на поверхности металла? Ответ на данный вопрос — цель следующего параграфа.

### 3.2. Нефарадеевские процессы: моделирование двойного электрического слоя

Ранее мы отметили, что поверхность раздела М|Р обычно поляризована, т. е. что существует избыток положительного заряда с одной стороны

и отрицательного с другой стороны границы раздела. Это пространственное разделение зарядов называется *двойным электрическим слоем*.

Для описания строения двойного слоя, т. е. распределения зарядов с одной и с другой стороны границы раздела М|Р в зависимости от разности потенциалов ( $\Phi_M - \Phi_R$ ), были предложены различные модели. Их принципиальные характеристики мы детализируем в этом параграфе.

### 3.2.1. Модель Гельмгольца<sup>2</sup>

Эта модель была предложена в 1879 г. Речь идет об очень простой модели, в которой избыточный заряд со стороны электролита равномерно распределен напротив заряда металла на расстоянии  $x_H$  от границы раздела (рис. 3.1). Тогда граница раздела ведет себя как плоский конденсатор, емкость которого равна  $C_{dc} = \epsilon/x_H$ , где  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная раствора. Потенциал внутри конденсатора изменяется линейно от  $\Phi_M$  при  $x = 0$  до  $\Phi_R$  при  $x = x_H$ .

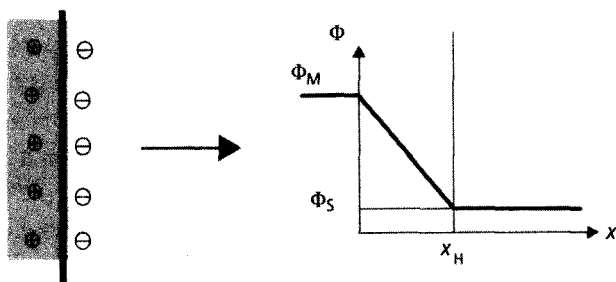


Рис. 3.1. Распределение зарядов и зависимость потенциала от расстояния в двойном слое по модели Гельмгольца

Принципиальная ограниченность этой модели в том, что она не позволяет учесть влияние концентрации электролита на емкость двойного электрического слоя, что находится в противоречии с экспериментальными результатами.

### 3.2.2. Модель Гуи – Чапмена

Модель, предложенная в 1913 г. Гуи и Чапменом<sup>3</sup>, предполагает распределение избыточного заряда со стороны электролита в некоторой области пространства, характеристическая толщина которой  $\ell_D$  называется *длиной Дебая*<sup>4</sup>. Модель Гельмгольца предполагает двойной слой *плотным*

<sup>2</sup>Н. von Helmholtz (1821–1894) — немецкий физик.

<sup>3</sup>L. G. Gouy (1854–1926) — французский физико-химик; D. L. Chapman (1869–1958) — английский физико-химик.

<sup>4</sup>P. Debye (1884–1966) — голландский физико-химик, натурализован в Америке (Нобелевский лауреат по химии, 1936 г.).

(т. е. сосредоточенным между двумя плоскостями). В отличие от нее модель Гуи – Чапмена предполагает, что двойной слой является диффузным, и падение потенциала в нем постепенно уменьшается с ростом расстояния от поверхности раздела.

**Примечание.** Понятие диффузного слоя не следует путать с понятием диффузионного слоя (см. гл. 5); диффузный слой представляет собой переходную зону, в которой количество положительных и отрицательных зарядов с ростом расстояния от границы раздела выравнивается.

Основными уравнениями, позволяющими получить изменение потенциала  $\Phi$  как функцию расстояния  $x$  от границы раздела, являются следующие:

- уравнение Пуассона<sup>5</sup>, которое связывает потенциал  $\Phi$  с объемной плотностью зарядов  $\rho$  и в безразмерной форме имеет вид:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon}; \quad (3.1)$$

- выражение для зависимости объемной плотности зарядов со стороны электролита от потенциала; предполагая, что распределение зарядов отвечает статистике Больцмана<sup>6</sup>, для  $z$  :  $z$  электролита с концентрацией  $C^*$  получим

$$\rho(x) = \rho_0 \left[ \exp\left(\frac{-zF(\Phi(x) - \Phi_S)}{RT}\right) - \exp\left(\frac{zF(\Phi(x) - \Phi_S)}{RT}\right) \right], \quad (3.2)$$

где  $\rho_0 = zFC^*$  — объемная плотность заряда в электролите;  $\Phi_S = \Phi(x \rightarrow \infty)$  — потенциал внутри раствора;  $\Phi_M = \Phi(x = 0)$  — потенциал металла.

Условием электронейтральности раствора является:

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)_{x \rightarrow \infty} = 0.$$

Решением уравнений (3.1) и (3.2) с учетом приведенного выше граничного условия будет:

$$\Phi(x) = \frac{\text{th}\left[\frac{zF\Phi}{4RT}\right]}{\text{th}\left[\frac{zF(\Phi_M - \Phi_S)}{4RT}\right]} = \exp(-\kappa_D x), \quad (3.3)$$

<sup>5</sup>S. Poisson (1781–1840) — французский математик.

<sup>6</sup>L. Boltzman (1844–1906) — австрийский физик.



где

$$\kappa_D = \frac{1}{\ell_D} = F \sqrt{\frac{2C^*}{\varepsilon RT}}. \quad (3.4)$$

При достаточно малых значениях  $(\Phi_M - \Phi_S)^7$  уравнение (3.3) упрощается:

$$\Phi(x) \approx [\Phi_M - \Phi_S] \exp\left(-\frac{x}{\ell_D}\right). \quad (3.5)$$

Таким образом, уравнения (3.4) и (3.5) показывают, что с уменьшением длины Дебая область спада потенциала на границе раздела фаз сужается. Этому условию отвечают рост концентрации электролита и уменьшение диэлектрической постоянной растворителя<sup>8</sup>.

Для водного раствора ( $\varepsilon \approx 80\varepsilon_0$ , где  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума) 1 : 1 электролита с концентрацией 0,1 моль/л порядок величины длины Дебая составляет около 1 нм, т.е. электростатический потенциал на расстояниях от границы, превышающих эту величину, является постоянным.

В этой модели емкость двойного электрического слоя, в отличие от плоского конденсатора, уже не постоянна, а зависит, в частности, от разности потенциалов на границе раздела фаз (рис. 3.2).

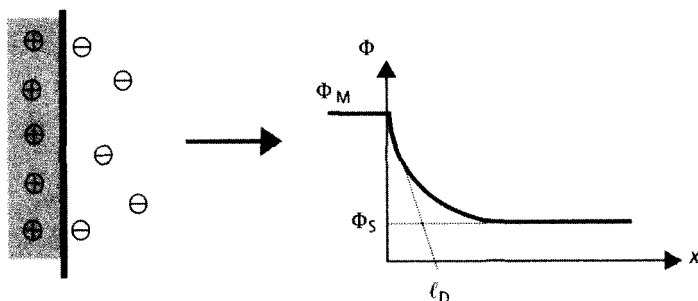


Рис. 3.2. Распределение зарядов и зависимость потенциала от расстояния в двойном слое по модели Гуи-Чапмена

Дифференциальная емкость двойного электрического слоя определяется следующим образом:

$$C_{dc} = \frac{\partial \sigma_M}{\partial (\Phi_M - \Phi_S)}. \quad (3.6)$$

Эта емкость обычно составляет порядка 15–20 мкФ/см<sup>2</sup> для границы раздела между металлом и 0,1 моль/л водным раствором электролита.

<sup>7</sup> Для  $(\Phi_M - \Phi_S) \ll 4RT/zF \approx 100/z$  мВ при 298 К.

<sup>8</sup> Действительно, в этом случае заряды в определенной степени экранируются, и область пространственного заряда неизбежно сокращается.

Она проходит через минимум при определенном значении  $(\Phi_M - \Phi_S)$ , которое отвечает отсутствию заряда на границе раздела. Данное значение  $(\Phi_M - \Phi_S)$  называется потенциалом нулевого заряда (ПНЗ).

Сопоставление модели Гуи – Чапмена с результатами эксперимента показывает, что хорошее согласие между ними наблюдается лишь вблизи ПНЗ. При больших отклонениях от ПНЗ различия между теорией и экспериментом становятся очень существенными, что приводит к необходимости уточнения модели.

### 3.2.3. Модель Штерна<sup>9</sup>

Эта модель, предложенная в 1924 г., может рассматриваться как «объединение» двух предыдущих. Она постулирует существование на границе раздела фаз плотной части двойного слоя, непосредственно примыкающей к этой границе и подобной слою Гельмгольца, и диффузной части (подобной слою Гуи – Чапмена), которая распространяется до области постоянного потенциала.

Для этой модели зависимость потенциала от расстояния непосредственно следует из предыдущих результатов: наблюдается линейное изменение потенциала между  $x = 0$  и  $x = x_H$  с последующим экспоненциальным спадом при  $x > x_H$  (рис. 3.3).

Емкость двойного электрохимического слоя может быть представлена в виде двух последовательно соединенных конденсаторов: один отвечает плотному слою ( $C_H$ ), другой — диффузному слою Гуи – Чапмена ( $C_{GC}$ ). Таким образом, получим:

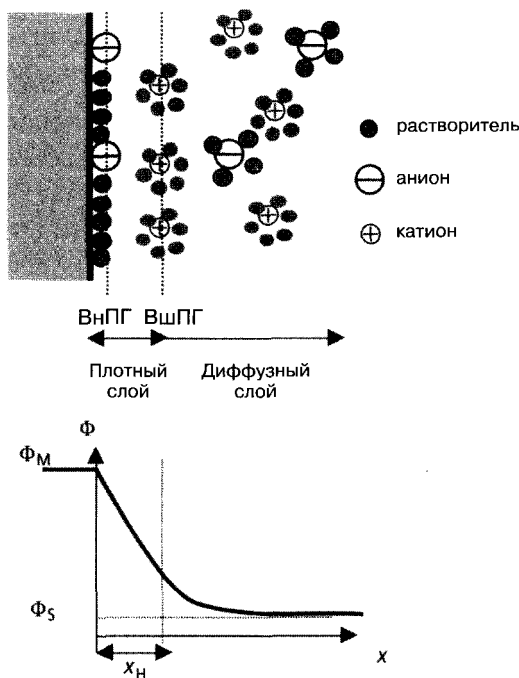
$$\frac{1}{C_{dc}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}}. \quad (3.7)$$

Емкость Гуи – Чапмена играет роль только вблизи ПНЗ, тогда как емкость Гельмгольца вносит основной вклад в измеряемую емкость при высоких концентрациях электролита. В этих условиях важно отметить, что падение потенциала локализуется главным образом в плотном слое, т. е. в области толщиной менее ангстрема. Таким образом, в этой области создаются чрезвычайно высокие электрические поля (порядка 10 МВ/см).

Можно предложить микроскопическую интерпретацию этой модели. Плотный слой в этом случае разбивают на две части (рис. 3.3). Первая располагается между границей раздела и *внутренней плоскостью Гельмгольца* (ВнПГ), которая характеризует плоскость локализации монослоя молекул растворителя и специфически адсорбированных ионов (десольватированных ионов, наиболее близко примыкающих к границе раздела).

<sup>9</sup>О. Stern (1888–1969) — американский физик немецкого происхождения (Нобелевский лауреат, 1943 г.).

В водных растворах такими ионами обычно являются анионы, так как они менее гидратированы, чем катионы. Вторая часть плотного слоя простирается от внутренней до *внешней плоскости Гельмгольца* (ВШПГ) — плоскости максимального приближения сольватированных ионов (обычно катионов) к границе раздела. Диффузный слой начинается от ВШПГ и распространяется в объем раствора на расстояние, при котором потенциал становится постоянным.



**Рис. 3.3.** Распределение зарядов и зависимость потенциала от расстояния в двойном электрическом слое по модели Штерна, включающей плотный слой с эквивалентной емкостью Гельмгольца  $C_H$  и диффузный слой с эквивалентной емкостью Гуи – Чапмена  $C_{GC}$

### 3.2.4. Измерение емкости двойного слоя и потенциала нулевого заряда

Первые измерения емкости двойного слоя были проведены Липпманом<sup>10</sup> в 1875 г. на капельном ртутном электроде. Величины емкости можно получить из электрокапиллярных кривых (рис. 3.4), которые описывают зависимость поверхностного натяжения  $\gamma$  ртути от приложенного к электроду потенциала.

Плотность поверхностного заряда металла  $\sigma_M$  и дифференциальная емкость  $C_{dc}$  двойного слоя связаны между собой следующими соотношениями:

<sup>10</sup>G. Lippmann (1845–1921) — французский физик (Нобелевский лауреат, 1908 г.).

$$\sigma_M = - \left( \frac{\partial \gamma}{\partial E} \right)_{T,P,\mu_k}; \quad (3.8)$$

$$C_{dc} = \frac{\partial \sigma_M}{\partial E} = - \left( \frac{\partial^2 \gamma}{\partial E^2} \right)_{T,P,\mu_k}. \quad (3.9)$$

**Примечание.** Уравнение (3.8) можно легко получить, исходя из уравнения Гиббса<sup>11</sup>:  $d\gamma = -\sum \Gamma_k d\tilde{\mu}_k$  (где  $\Gamma_k$  — поверхностная концентрация  $k$ -го компонента), которое является соотношением Гиббса — Дюгема, полученным при учете вклада в свободную энергию поверхностного натяжения на границе раздела металл|раствор.

Электрокапиллярная кривая ясно показывает области потенциалов, в которых заряд электрода отрицательный (более отрицательные потенциалы) и положительный (более положительные потенциалы) относительно ПНЗ. Поверхностное натяжение на границе раздела уменьшается тем быстрее, чем сильнее становится взаимодействие между электродом и анионами электролита. Природа катиона мало влияет на распределение заряда, что подтверждает рассмотренная выше в параграфе 3.2.3 структура границы.

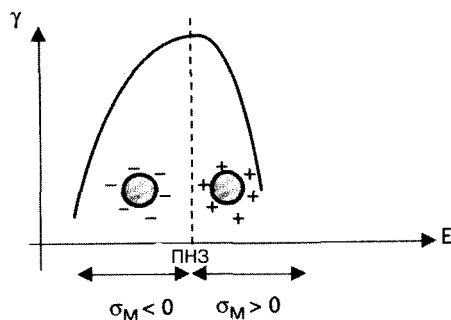


Рис. 3.4. Пример электрокапиллярных кривых на ртутном электроде: зависимость поверхностного натяжения от приложенного потенциала

### 3.3. Электрохимическое равновесие на границе раздела металл|раствор

#### 3.3.1. Напоминание о химических равновесиях в гомогенной фазе

Условие химического равновесия в гомогенной фазе (для системы, находящейся в термическом, механическом, электрическом и т. д. равновесии) может быть сформулировано, исходя из двух термодинамических переменных: свободной энтальпии  $G$ , которая характеризует состояние системы, или из химического потенциала  $\mu_k$   $k$ -го компонента, который

<sup>11</sup> J. W. Gibbs (1839–1904) — американский физико-химик.

позволяет количественно оценить вклад каждого компонента в свободную энтальпию системы.

Соотношение между этими двумя переменными следующее:

$$G = \sum_k n_k \mu_k, \quad (3.10)$$

где  $n_k$  — число молей  $k$ -го компонента.

При химическом равновесии, связывающем  $k$  компонентов, можно выразить изменение мольной свободной энтальпии реакции<sup>12</sup>  $\Delta_r G$  (при постоянных температуре  $T$  и давлении  $P$ ) как функцию химических потенциалов следующим соотношением:

$$\Delta_r G = \sum_k \nu_k \mu_k, \quad (3.11)$$

где  $\nu_k$  — число молей  $k$ -го компонента.

Тогда условие химического равновесия (при фиксированных температуре и давлении) запишется:

$$\Delta_r G = \sum_k \nu_k \mu_k = 0. \quad (3.12)$$

Химический потенциал выражается как функция активности  $a_k$   $k$ -го компонента:

$$\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln a_k, \quad (3.13)$$

где  $\mu_k^0$  — стандартный химический потенциал компонента  $k$ .

**Примечание.** Напомним, что активность  $a_k$  равна  $k$ -му парциальному давлению  $P_k$ , выраженному в барах (случай идеального газа), или  $k$ -й мольной доле  $x_k$  (случай идеальной смеси). В случае растворов активность растворенного вещества равна его концентрации  $C_k$ , выраженной в моль/л, при условии, что раствор достаточно разбавлен, и таким образом все типы взаимодействий (растворитель — растворенное вещество, вещество — вещество, растворитель — растворитель) можно считать такими же, как взаимодействия в идеальном растворе. Тогда стандартное состояние растворенного вещества отвечает его гипотетическому состоянию при концентрации 1 моль/л в предположении идеального поведения (как в бесконечно разбавленном растворе). При отклонении от идеальности вводится коэффициент пропорциональности  $\gamma_k$  ( $0 < \gamma_k < 1$ ) между активностью и характеристической величиной ( $P_k, x_k, C_k$ ) (см. 2.5).

<sup>12</sup>Напомним, что изменение свободной мольной энтальпии определяется как:  $\Delta_r G = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$ , где  $\xi$  — пробег химической реакции.

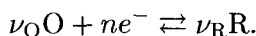
Тогда совместное решение уравнений (3.12) и (3.13) приводит к условию равновесия, которое выражается соотношением Гульдберга и Вааге:

$$\prod_k a_k^{\nu_k} = K_{\text{eq}} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right), \quad (3.14)$$

где  $\Delta_r G^\circ = \sum_k \nu_k \mu_k^\circ$ .

### 3.3.2. Условие электрохимического равновесия

Рассмотрим электрохимическую реакцию на границе раздела электрод|электролит:



Далее предположим, что окислитель (O) и восстановитель (R) являются химическими веществами в растворе электролита, хотя тот же подход применим и для случая, когда, например, R является материалом электрода.

Определение электрохимического потенциала дано в гл. 1, и мы видели, что основной особенностью этого определения является возможность использовать те же термодинамические формальности, которые использовались при описании равновесий между незаряженными частицами. Таким образом, мы можем выразить условие электрохимического равновесия на границе раздела M|P, используя электрохимические потенциалы веществ O, R и  $e^-$  в форме, аналогичной уравнению (3.12):

$$\Delta_r \tilde{G} = \sum_k \nu_k \tilde{\mu}_k = 0. \quad (3.15)$$

Учитывая определение электрохимического потенциала (см. 1.3.2), разделим его на вклады химических и электростатических составляющих веществ в растворе и электронов. Тогда уравнение (3.15) примет вид:

$$\sum_k \nu_k \tilde{\mu}_k = \sum_k \nu_k \mu_k + F \left( \sum_{k \neq e^-} \nu_k z_k \Phi_S + n \Phi_M \right) = 0. \quad (3.16)$$

Постоянство заряда в ходе электрохимической реакции предполагает, что

$$\left( \sum_{k \neq e^-} \nu_k z_k \right) + n = 0, \quad (3.17)$$

откуда, подставляя выражение (3.17) в уравнение (3.16), получим:

$$\sum_k \nu_k \mu_k = -nF(\Phi_M - \Phi_S)_{\text{eq}} \quad (3.18)$$

Член слева в уравнении (3.18) есть не что иное, как изменение свободной мольной энтальпии реакции  $\Delta_r G$ , связанное с электрохимическим

равновесием. Таким образом, условием электрохимического равновесия на границе раздела будет:

$$\boxed{(\Phi_M - \Phi_S)_{\text{eq}} = \frac{-\Delta_r G}{nF} = \frac{-\sum_k \nu_k \mu_k}{nF}}. \quad (3.19)$$

**Примечание.** Тот же результат может быть получен, если выразить условие равновесия как равенство энергий Ферми с одной и с другой стороны границы раздела. Речь идет об уравнении (1.6):

$$(\Phi_M - \Phi_S)_{\text{eq}} = \frac{E_{F,0}^{\text{redox}} - E_{F,0}}{-e}.$$

В этом случае, учитывая соотношения между энергиями Ферми при нулевом потенциале и химическими потенциалами различных компонентов (см. (1.7) и (1.8)), получим сразу для реакции  $O + ne^- \rightleftharpoons R$ :

$$(\Phi_M - \Phi_S)_{\text{eq}} = \frac{\frac{1}{n}(\mu_R - \mu_O) - \mathcal{N}_A E_{F,0}}{-F} = \frac{\frac{1}{n}(\mu_R - \mu_O) - \mu_e}{-F} = \frac{-\Delta_r G}{-F}.$$

Итак, разность  $(\Phi_M - \Phi_S)$  есть не что иное, как абсолютный потенциал электрода  $E$  (с точностью до постоянной, см. 1.2.2). Приведенное выше уравнение показывает, что равновесие на границе раздела достигается при определенном потенциале электрода  $E_{\text{eq}}$ , который называется равновесным потенциалом. Это значение отвечает условию, при котором изменение электростатической энергии (молярной)  $(-nFE_{\text{eq}})$  точно компенсируется изменением энергии (молярной) «химической» природы  $(\Delta_r G)$ .

### 3.4. Выражение электродного потенциала при электрохимическом равновесии: уравнение Нернста

#### 3.4.1. Обоснование уравнения Нернста<sup>13</sup>

Учитывая условие электрохимического равновесия, выраженное уравнением (3.19), и общее выражение (3.13) для химического потенциала  $k$ -го сорта частиц, далее легко обосновать выражение для гальвани-потенциала при равновесии:

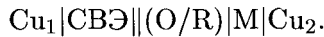
$$\begin{aligned} \Delta\Phi_{\text{eq}} &= (\Phi_M - \Phi_S)_{\text{eq}} = \\ &= \frac{-\sum_k \nu_k \mu_k^\circ - RT \sum_k \nu_k \ln a_k}{nF} = \frac{-\sum_k \nu_k \mu_k^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \left( \prod_k a_k^{\nu_k} \right). \end{aligned} \quad (3.20)$$

<sup>13</sup>W. Nernst (1864–1941) — немецкий физико-химик (Нобелевский лауреат, 1920 г.).

Первый член в правой части уравнения (3.20) можно представить в виде  $-\Delta_r G^0/nF$ . Его в соответствии с уравнением (3.19) называют стандартным гальвани-потенциалом  $\Delta\Phi^0$  рассматриваемой пары О/Р. Таким образом, уравнение (3.20) может быть записано в форме:

$$\Delta\Phi_{\text{eq}} = \Delta\Phi^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \left( \prod_k a_k^{\nu_k} \right). \quad (3.21)$$

Это выражение для гальвани-потенциала можно легко преобразовать в выражение для потенциала относительно стандартного электрода. Для этого достаточно рассмотреть электрохимическую ячейку, в которой левая часть является стандартным водородным электродом (СВЭ):



По определению напряжение разомкнутой цепи для такой ячейки будет:

$$U = \Phi_{\text{Cu}_2} - \Phi_{\text{Cu}_1} = E_{(\text{O/R})} - E_{\text{СВЭ}} + E_j \cong E_{(\text{O/R})} - E_{\text{СВЭ}},$$

а учитывая уравнение (3.21), можно записать:

$$E_{(\text{O/R})} = E_{(\text{O/R})}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{O}}^{\nu_{\text{O}}}}{a_{\text{R}}^{\nu_{\text{R}}}}, \quad (3.22)$$

где

$$E_{(\text{O/R})}^{\circ} = \Delta\Phi^{\circ} + (\Phi_{\text{Cu}} - \Phi_{\text{M}}) = \Delta\Phi^{\circ} - \frac{(\mu_{(\text{H}^+)}^{\circ} - \frac{1}{2}\mu_{(\text{H}_2)}^{\circ})}{F}. \quad (3.23)$$

Здесь  $E_{(\text{O/R})}$  представляет собой потенциал электрода относительно пары О/Р (т. е. потенциал редокс-пары) в равновесии, а  $E_{(\text{O/R})}^{\circ}$  — стандартный потенциал.

**Примечание.** Измеряемые величины этих потенциалов рассматриваются относительно эталонной величины, в данном случае относительно СВЭ, поэтому их выражение требует введения химических потенциалов частиц  $\text{H}_{\text{aq}}^+$  и  $\text{H}_{2(\text{g})}$ .

Таким образом мы приходим наконец к общему выражению для относительного потенциала электрода при электрохимическом равновесии как функции активности О и R:

$$E_{\text{eq}} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{O}}^{\nu_{\text{O}}}}{a_{\text{R}}^{\nu_{\text{R}}}}. \quad (3.24)$$

Это уравнение было установлено эмпирически в начале XX века Нернстом. Оно обобщенно называется *законом Нернста* или *уравнением Нернста*.



### 3.4.2. Аналогия с соотношением Гульдберга и Вааге<sup>14</sup>

Уравнение Нернста — не что иное, как выражение закона Гульдберга и Вааге для электрохимического равновесия. Он показывает, что существует соотношение между потенциалом электрода и активностью O и R, при котором может быть реализовано равновесие на границе раздела между электродом и содержащим пару O/R раствором. Этот равновесный потенциал является суммой двух величин. Первая — это стандартный потенциал пары O/R, табулированная термодинамическая постоянная (зависит только от температуры), которая играет ту же роль по отношению к электрохимическому равновесию, что и постоянная равновесия  $K_{\text{eq}}$  в случае химических равновесий. Вторая величина зависит от активностей окислителя или восстановителя (от концентраций или от парциальных давлений в зависимости от условий). Речь идет о величине — аналоге «коэффициента реакции»  $Q$  химического равновесия. Таким образом, уравнение Нернста является *адаптацией к электрохимическим равновесиям* фундаментального уравнения для химических равновесий в гомогенной фазе:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q}{K_{\text{eq}}}. \quad (3.25)$$

Подобие уравнений (3.24) и (3.25) исходит из пропорциональности между свободной мольной энтальпией реакции  $\Delta_r G$  и потенциалом электрода  $E$ <sup>15</sup>.

Знак «минус» означает появление в числителе уравнения Нернста активности окислителя, в противоположность «обычному» выражению  $Q$ .

### 3.4.3. Электрохимическая реакция и электрохимическое равновесие

Напомним, что предвидеть направление химической реакции системы относительно химического равновесия можно путем сравнения коэффициента реакции  $Q$  в данный момент и постоянной равновесия  $K_{\text{eq}}$ . Различают три ситуации:

- $Q = K_{\text{eq}}$ : система находится в химическом равновесии;
- $Q < K_{\text{eq}}$ : система развивается самопроизвольно в «прямом» направлении реакции (в сторону образования продукта) до нового состояния равновесия;

<sup>14</sup>C. Guldberg (1836–1902), P. Waage (1833–1900) — норвежские химики.

<sup>15</sup>Внимание! Во всяком случае, не следует забывать, что вследствие наличия электростатической составляющей электрохимическое равновесие отвечает равенству  $\Delta_r \tilde{G} = 0$ , а не равенству  $\Delta_r G = 0$ .

- $Q > K_{\text{eq}}$ : система развивается самопроизвольно в «обратном» направлении реакции (в сторону образования исходных веществ) до нового состояния равновесия.

То же самое имеет место для электрохимической реакции: когда отношение  $a_{\text{O}}^{\nu_{\text{O}}}/a_{\text{R}}^{\nu_{\text{R}}}$  больше своего значения при равновесии, система развивается в прямом направлении электрохимической реакции<sup>16</sup>, и преимущественно идет восстановление O. И наоборот, когда это соотношение меньше своего значения при равновесии, система самопроизвольно развивается в обратном направлении: преимущественно идет окисление R. Однако в отличие от равновесий в гомогенной фазе соответствующие количества исходных веществ и продуктов не являются единственными параметрами, позволяющими влиять на развитие системы. Мы можем получить такой же эффект, изменяя потенциал электрода, как это отмечалось в 1.4.

Так, наложение на границу раздела электрода с раствором потенциала  $E$  большего, чем его значение при равновесии, вызывает протекание электрохимической реакции в сторону окисления. Уравнение Нернста интерпретирует это следующим образом: чтобы увеличить равновесный потенциал до налагаемого потенциала и достижения нового состояния равновесия, пара O/R должна преобразовывать R в O. Таким образом система будет развиваться в направлении окисления.

### 3.4.4. Численное выражение закона Нернста

Мы отмечали уже, что равновесный потенциал есть сумма двух составляющих: стандартного потенциала — характеристической величины для пары O/R, и величины, зависящей по логарифмическому закону от активностей O и R. Таким образом, важно знать значение фактора  $RT/F$ , чтобы оценить амплитуду изменения равновесного потенциала как функцию изменения активностей O и R.

Для температуры 25 °C получим:

$$RT/F = \frac{8,314 \cdot 298}{96\,485} = 25,7 \text{ мВ.}$$

Таким образом, уравнение Нернста для 25 °C можно переписать в следующей форме:

$$E_{\text{eq}}(\text{В}) = E^0(\text{В}) + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{O}}^{\nu_{\text{O}}}}{a_{\text{R}}^{\nu_{\text{R}}}} \quad (3.26)$$

Это уравнение показывает, что при температуре окружающей среды 25 °C

<sup>16</sup>Внимание! Запись  $a_{\text{O}}^{\nu_{\text{O}}}/a_{\text{R}}^{\nu_{\text{R}}}$  аналогична  $1/Q$ , учитывая запись электрохимической реакции.

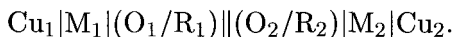
соотношение  $a_{\text{O}}^{\nu_{\text{O}}}/a_{\text{R}}^{\nu_{\text{R}}}$ , кратное 10, для пары O/R вызывает изменение равновесного потенциала около  $60/n$  мВ.

**Примечание.** На практике, когда в системе одновременно присутствуют окислитель и восстановитель, равновесный потенциал мало отличается от стандартного. Этот потенциал в первом приближении может использоваться для прогнозирования окислительно-восстановительных свойств системы заданного состава (см. табл. 1.6 на с. 47).

### 3.5. Прикладные аспекты электрохимических равновесий

#### 3.5.1. Выражение для напряжения электрохимической ячейки

Рассмотрим электрохимическую ячейку, содержащую две редокс-пары ( $\text{O}_1/\text{R}_1$ ) и ( $\text{O}_2/\text{R}_2$ ), которые обмениваются соответственно  $n_1$  и  $n_2$  электронами. Это можно представить следующей символической записью:

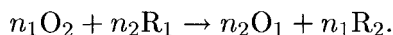


Обозначим  $E_1$  и  $E_2$  относительные редокс-потенциалы пар 1 и 2 соответственно.

Полагая, что электрохимическое равновесие реализовано на каждой границе раздела, и пренебрегая разностью потенциалов между двумя отделами ячейки, можно выразить разность потенциалов (напряжение) разомкнутой цепи  $U$  ячейки следующим образом:

$$U = E_2 - E_1 = \frac{-\Delta_r G_2}{n_2 F} + \frac{\Delta_r G_1}{n_1 F} = \frac{-n_1 \Delta_r G_2 + n_2 \Delta_r G_1}{n_1 n_2 F} = \frac{-\Delta_r G}{n_1 n_2 F}. \quad (3.27)$$

Здесь  $\Delta_r G$  — свободная мольная энтальпия суммарной реакции в ячейке, которую можно представить как:



Уравнение Нернста показывает, что  $\Delta_r G$  является алгебраической суммой свободных энтальпий реакций  $\Delta_r G_1$  и  $\Delta_r G_2$ , связанных соответственно с преобразованиями  $\text{O}_1$  в  $\text{R}_1$  и  $\text{O}_2$  в  $\text{R}_2$ , что позволяет вывести уравнение (3.27).

Из уравнения (3.27) следует, что  $U$  пропорционально  $-\Delta_r G$ . Последнее представляет собой максимальную работу, которую могла бы выполнить ячейка при работе в качестве гальванического элемента, если бы она функционировала обратимо с точки зрения термодинамики. Другими словами, чем больше напряжение разомкнутой цепи ячейки, тем больше она

может выполнить электрической работы, действуя в качестве гальванического элемента.

Исходя из уравнения Нернста, можно очень просто получить выражение для разности редокс-потенциалов двух пар ( $E_1 - E_2$ ) в зависимости от коэффициента  $Q$ , связанного с итоговым уравнением реакции в ячейке:

$$E_2 - E_1 = E_2^\circ - E_1^\circ + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{a_{(O_2)}}{a_{(R_2)}} - \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{a_{(O_1)}}{a_{(R_1)}} = E_2^\circ - E_1^\circ - \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln Q, \quad (3.28)$$

где

$$Q = \frac{a_{(O_1)}^{n_2} a_{(R_2)}^{n_1}}{a_{(O_2)}^{n_1} a_{(R_1)}^{n_2}}.$$

Если в целом ячейка находится в термодинамическом равновесии<sup>17</sup>, то  $E_2 = E_1$  и  $Q = K_{\text{eq}}$ . Отсюда следует:

$$E_2^\circ - E_1^\circ = \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln K_{\text{eq}} = \frac{0,059}{n_1 n_2} \lg K_{\text{eq}}. \quad (3.29)$$

Уравнение (3.29) показывает, что стандартная разность потенциалов двух редокс-пар, объединенных ячейкой, связана с константой равновесия суммарного процесса в ячейке, т.е. с положением равновесия. Чем больше разность между стандартными потенциалами, тем больше равновесие сдвигается в сторону  $O_1$  и  $R_2$ , которые являются соответственно менее сильным окислителем и менее сильным восстановителем в двух парах. Из уравнения (3.29) вытекает, что в случае одноэлектронных реакций отклонение стандартных потенциалов в 600 мВ отвечает константе равновесия около  $10^{10}$ . Конкретно, если замкнуть накоротко два полюса ячейки, то состоянию полного равновесия будет отвечать полный разряд элемента, т.е. в каждом отсеке ячейки будем существовать только  $O_1$  и  $R_2$ . Этот результат справедлив также и для окислительно-восстановительной реакции в гомогенной фазе. Он объясняет причину, по которой эти реакции обычно имеют количественные характеристики (идут практически до конца). Из уравнений (3.28) и (3.29) следует:

$$E_2 - E_1 = \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln \frac{K_{\text{eq}}}{Q} = \frac{0,059}{n_1 n_2} \lg \frac{K_{\text{eq}}}{Q}. \quad (3.30)$$

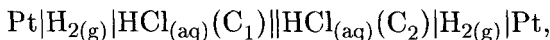
Таким образом, разность редокс-потенциалов двух пар пропорциональна отношению  $K_{\text{eq}}/Q$ . Она указывает направление эволюции системы, стремящейся к равновесному состоянию. Если  $E_2$  больше  $E_1$ , система самопроизвольно изменится в «прямом» направлении ( $Q$  меньше  $K_{\text{eq}}$ ) суммарного уравнения. Если замкнуть накоротко два зажима ячейки,

<sup>17</sup>Химическое равновесие для ячейки в целом соответствует полностью разряженному элементу.

во внешней цепи пойдет электрический ток, и вещество  $O_2$  будет превращаться в  $R_2$ , а  $R_1$  в  $O_1$ . Мы снова обнаруживаем, что при протекании самопроизвольного процесса в электрохимической ячейке наиболее сильный окислитель восстанавливается, а наиболее сильный восстановитель окисляется.

### 3.5.2. Выражение для потенциала жидкостного соединения

Рассмотрим концентрационный гальванический элемент, представленный следующей символической записью:



где два водных раствора  $HCl$  с концентрациями  $C_1$  и  $C_2$  разделены электролитическим соединением (пористая перегородка, спеченное стекло).

Электрохимические реакции на каждом платиновом электроде протекают соответственно в отсеках 1 и 2 (рис. 3.5).

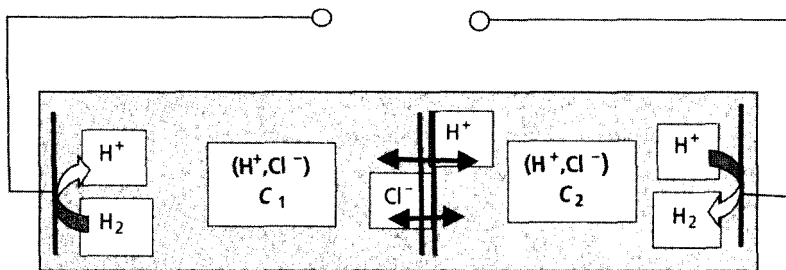
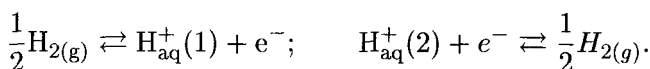


Рис. 3.5. Схематическое представление реакций на границах раздела концентрационной ячейки  ${}^{\ominus}Pt|H_{2(g)}|HCl_{(aq)}(C_1)||HCl_{(aq)}(C_2)|H_{2(g)}|Pt^{\oplus}$



При нулевом токе вся система может рассматриваться как равновесная. Если границы раздела электрод|раствор находятся в электрохимическом равновесии, то граница раздела раствор1|раствор2 также находится в этом состоянии. Перенос заряда через последнюю может быть представлен следующим уравнением:

$$t_+ H_{aq}^+(1) + t_- Cl_{aq}^-(2) \rightleftharpoons t_+ H_{aq}^+(2) + t_- Cl_{aq}^-(1), \quad (3.31)$$

где  $t_+$  и  $t_-$  — числа переноса<sup>18</sup> соответственно катиона и аниона.

С точки зрения динамики можно считать, что равновесие в жидкостном соединении между двумя растворами находится в состоянии, при

<sup>18</sup>По определению, числом переноса иона является доля полного тока, переносимого этим ионом, например под действием электрического поля (см. гл. 5). Оно зависит в основном от эквивалентной ионной проводимости и концентрации ионов в растворе.

котором диффузия ионов, вызванная градиентом концентрации ( $C_1$  отличается от  $C_2$ ), компенсируется миграцией, вызванной локальным электрическим полем, которое формируется на границе раздела. Отсюда следует, что на границе протекает одновременный обмен катионами и анионами, пропорциональный соответствующим числам переноса. Именно такой обмен представлен уравнением (3.31).

С макроскопической точки зрения состояние электрохимического равновесия между двумя растворами на границе раздела можно описать общим условием:

$$\sum_k \nu_k \tilde{\mu}_k = 0,$$

которое для равновесия (3.31) выражается в форме:

$$t_+ \tilde{\mu}_{\text{H}^+}(2) + t_- \tilde{\mu}_{\text{Cl}^-}(1) - t_+ \tilde{\mu}_{\text{H}^+}(1) - t_- \tilde{\mu}_{\text{Cl}^-}(2) = 0. \quad (3.32)$$

Итак, по определению электрохимического потенциала имеем:

$$\tilde{\mu}_{\text{H}^+}(2) - \tilde{\mu}_{\text{H}^+}(1) = RT \ln \frac{a_2}{a_1} + F(\Phi_2 - \Phi_1); \quad (3.33)$$

$$\tilde{\mu}_{\text{Cl}^-}(2) - \tilde{\mu}_{\text{Cl}^-}(1) = RT \ln \frac{a_2}{a_1} - F(\Phi_2 - \Phi_1), \quad (3.34)$$

где  $a_1$  и  $a_2$  — активности ионов;  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  — локальные потенциалы соответственно в отсеках 1 и 2.

Подставляя выражения (3.33) и (3.34) в уравнение (3.22), получим:

$$t_+ \left[ RT \ln \frac{a_2}{a_1} + F(\Phi_2 - \Phi_1) \right] + t_- \left[ RT \ln \frac{a_2}{a_1} + F(\Phi_2 - \Phi_1) \right] = 0. \quad (3.35)$$

Учитывая условие  $t_+ + t_- = 1$ , получаем выражение для потенциала жидкостного соединения  $E_j$  при электрохимическом равновесии:

$$E_j = (\Phi_2 - \Phi_1) = (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \approx (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{C_1}{C_2}. \quad (3.36)$$

Это выражение справедливо для жидкостных соединений типа 1 (т. е. для 1 : 1 электролита при различных концентрациях с одной и с другой стороны соединения).

Оно показывает, что при равновесии на границе раздела между двумя идентичными электролитами с разными концентрациями существует так называемый потенциал жидкостного соединения, который зависит в основном от разности чисел переноса анионов и катионов данного электролита.

**Примечание 1.** Поэтому для уменьшения потенциала жидкостного соединения на практике используют соли электролитов, в которых анионы и катионы имеют близкие подвижности, например  $\text{KNO}_3$  или  $\text{KCl}$ .

**Примечание 2.** В случае ячейки с приведенными выше концентрациями разность подвижностей ионов  $H_{aq}^+$  и  $Cl_{aq}^-$  ( $t_+ = 0,83$ ;  $t_- = 0,17$ ) приводит к потенциалу жидкостного соединения, равному 39 мВ на декаду разности концентраций при 25 °С.

## 3.6. Влияние различных факторов на равновесный потенциал

### 3.6.1. Роль температуры

Уравнение Нернста показывает, что температура может оказывать влияние на равновесный потенциал двумя способами:

- непосредственно через множитель  $RT/F$ : по меньшей мере это влияние довольно слабое, поскольку при изменении температуры окружающей среды от 25 до 100 °С этот фактор меняется только в соотношении  $373/298 = 1,25$ ;
- косвенно через стандартный потенциал: действительно, как все стандартные термодинамические величины, он зависит от температуры. Его изменение может быть получено из соотношения:

$$E^\circ = \frac{-\Delta_r G^\circ}{nF} = \frac{-\Delta_r H^\circ + T\Delta_r S^\circ}{nF}. \quad (3.37)$$

Отсюда в предположении, что стандартные мольные энтальпии и энтропии реакции не зависят от температуры в рассматриваемом интервале, получаем:

$$\partial E^\circ / \partial T = \Delta_r S^\circ / nF. \quad (3.38)$$

Указанное предположение можно использовать, если изменение  $E^\circ$  от  $T$  линейно. В этих условиях можно получить оценки стандартных мольных энтальпии и энтропии реакции.

**Примечание.** Таким образом, измеряя температурную зависимость напряжения электрохимической ячейки, можно определить стандартные энтальпии и энтропии реакции, связанной с функционированием этой ячейки.

### 3.6.2. Влияние рН

Ионы  $H_{aq}^+$  в водном растворе являются окислителями. Они могут непосредственно восстанавливаться до молекул водорода или принимать участие в восстановлении других частиц с образованием молекул воды.

В этом случае из уравнения Нернста легко определить количественное влияние рН на равновесный потенциал системы.

**Примеры.**

- Восстановление воды при давлении  $P^\circ = 1$  бар: редокс-пара  $\text{H}_{\text{aq}}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$  ( $E^\circ = 0,00$  В):

$$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2;$$

$$E_{(B)} = 0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{|\text{H}^+|}{P_{\text{H}_2}} = -0,059\text{pH}. \quad (3.39)$$

- Восстановление кислорода при давлении  $P^\circ = 1$  бар: редокс-пара  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$  ( $E^\circ = 1,23$  В):

$$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O};$$

$$E_{(B)} = 1,23 + \frac{0,059}{4} \lg P_{\text{O}_2} |\text{H}^+|^4 = 1,23 - 0,059\text{pH}. \quad (3.40)$$

- Восстановление перманганат-ионов в ионы марганца (II): редокс-пара  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  ( $E^\circ = 1,51$  В):

$$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}^{2+};$$

$$E_{(B)} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{|\text{MnO}_4^-| |\text{H}^+|^8}{|\text{Mn}^{2+}|} =$$

$$= 1,51 - 0,096\text{pH} + 0,059 \lg \frac{|\text{MnO}_4^-|}{|\text{Mn}^{2+}|}. \quad (3.41)$$

Как показывают вышеприведенные примеры, окислительная способность ионов  $\text{H}^+$  снижается с повышением pH. Таким образом, *редокс-потенциал является убывающей функцией pH*.

В некоторых случаях влияние pH, на первый взгляд, отсутствует. Рассмотрим пару  $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}/\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$  ( $E^\circ = 0,77$  В). Из уравнения Нернста для равновесного потенциала этой пары получим:

$$E_{(V)} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{|\text{Fe}^{3+}|}{|\text{Fe}^{2+}|}. \quad (3.42)$$

Как видно, значение pH непосредственно не присутствует в выражении для потенциала. Однако его влияние очень ощутимо. Частицы  $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$ ,  $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$  стабильны только в определенных областях значений pH. При других значениях pH следует учитывать равновесия образования гидроксидов железа  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ . Таким образом, в щелочной среде, когда оба гидроксида формируются самопроизвольно, получим:

$$E_{(B)} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{K_{s,3}}{K_{s,2} |\text{OH}^-|} =$$

$$= 0,77 - 0,059(\text{p}K_{s,3} - \text{p}K_{s,2} + \text{p}K_e) - 0,059\text{pH}, \quad (3.43)$$



где  $K_{s,3}$  и  $K_{s,2}$  являются соответственно произведениями растворимости гидроксидов  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ , а  $K_e$  — ионное произведение воды.

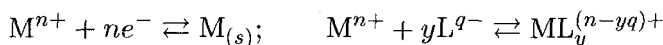
### 3.6.3. Влияние химического равновесия на электрохимическую реакцию

Часто бывает, что электрохимической реакции сопутствует протекание химической реакции (образование соединения, выпадение осадка), которая вызывает превращение одной из частиц пары окислитель/восстановитель в другую частицу.

Например, для пары  $M^{n+}/M$ , где  $M$  — металл, наличие в среде лиганда  $L^{q-}$  катиона  $M^{n+}$  приводит к образованию стабильного комплекса  $ML_y^{(n-yq)+}$ . Окисленная форма пары, если она стабильна в форме комплекса, позволяет ввести кажущийся редокс-потенциал пары  $ML_y^{(n-yq)+}/M$ . С точки зрения термодинамики отсюда следует, что восстановительные свойства элемента  $M$  усиливаются при наличии лиганда  $L^{q-}$ .

Этот результат можно обобщить, представив его в следующей формулировке: всякая химическая реакция, вызывающая стабилизацию окисленной формы (соответственно, восстановленной) пары, приводит к уменьшению (соответственно, увеличению) кажущегося редокс-потенциала пары.

Уравнение Нернста позволяет количественно оценить этот эффект, измеряя разность равновесных потенциалов пары  $M^{n+}/M$  как в отсутствие, так и в присутствии лиганда  $L^{q-}$ . Действительно, из двух следующих уравнений



условие равновесия определяется следующим образом:

$$E = E_{(M^{n+}/M)}^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{|M^{n+}|}{1}; \quad (3.44)$$

$$\frac{|ML_y^{(n-yq)+}|}{|M^{n+}||L^{q-}|^y} = \beta_y, \quad (3.45)$$

т. е. из уравнений (3.44) и (3.45) следует:

$$\begin{aligned} E &= E_{(M^{n+}/M)}^\circ - \frac{0,059}{n} \lg \beta_y + \frac{0,059}{n} \lg \frac{|ML_y^{(n-yq)+}|}{|L^{q-}|} = \\ &= E_{(ML_y^{(n-yq)+}/M)}^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{|ML_y^{(n-yq)+}|}{|L^{q-}|}. \end{aligned} \quad (3.46)$$

### Отступление 3.1. Диаграмма Пурбэ<sup>19</sup>

Диаграммы рН-потенциал, называемые еще диаграммами Пурбэ, имеют большое практическое значение (коррозия, гидрометаллургия). Они устанавливают для каждого химического элемента набор веществ, в которые входит данный элемент в доступных для него степенях окисления и которые способны формироваться при заданных значениях рН. Для построения диаграммы обычно фиксируют полную концентрацию вещества в растворенном состоянии и температуру. Затем, используя уравнение Нернста, записывают уравнения прямых или частей прямых, которые разделяют области существования или доминирования отдельных веществ при определенных рН и при определенной степени окисления элемента. Наконец, на диаграмме показывают прямые, соответствующие парам  $H_{aq}^+/H_{2(g)}$  и  $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$ , которые характеризуют область устойчивости воды (см. уравнения (3.39) и (3.40)). На рис. 3.6 дан пример диаграммы Пурбэ для железа (см. гл. 12 для установления уравнений граничных прямых).

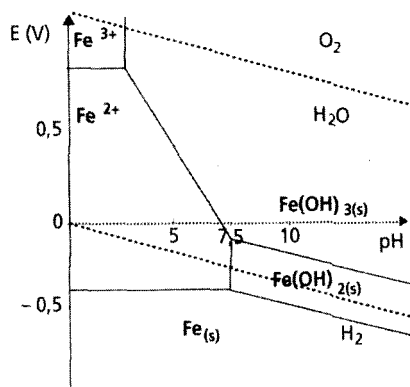


Рис. 3.6. Диаграмма Пурбэ для железа

Исходя из этой диаграммы, делают очевидными термодинамически стабильные состояния элемента в присутствии воды и/или кислорода при разных рН. Так, видно, что железо термодинамически неустойчиво по отношению к воде, поскольку области их стабильности удалены друг от друга. В случае металлического элемента можно определить три области, характеризующие его отношение к коррозии: иммунная (область стабильности металлической фазы), коррозионная (область стабильности ионной формы), пассивная (область устойчивости оксидов и гидроксидов).

Уравнение (3.46) дает возможность получить значение кажущегося (или условного) стандартного потенциала пары  $M^{(n)}/M^{(0)}$  при наличии в растворе лиганда  $L^q^-$ :

$$E_{(ML_y^{(n-yq)^+}/M)}^{\circ} = E_{(M^{n+}/M)}^{\circ} - \frac{0,059}{n} \lg \beta_y. \quad (3.47)$$

Уравнение (3.47) показывает, что этот потенциал при одноэлектронном обмене понижен приблизительно на  $(0,06 \lg \beta_y)$  В, по сравнению со стандартным потенциалом той же пары в отсутствие лиганда. Здесь  $\beta_y$  — константа образования комплекса с  $y$  лигандами. Таким образом, чем

<sup>19</sup>М. Pourbaix (1904–1998) — бельгийский химик.

устойчивее комплекс, тем значительнее уменьшение редокс-потенциала.

Может быть так, что и окисленная и восстановленная формы редокс-пары стабилизированы одной и той же химической реакцией. Это, в частности, случай, когда редокс-пара состоит из двух металлических катионов с различными степенями окисления, каждая из которых способна образовывать комплексы с лигандом. В этом случае направление изменения кажущегося редокс-потенциала такой пары будет зависеть от стехиометрии образующихся комплексов и от их соответствующей устойчивости.

**Пример.** Для пары  $\text{Fe}_{aq}^{3+}/\text{Fe}_{aq}^{2+}$  в присутствии в растворе ионов  $\text{CN}^-$  происходит образование комплексов «феррицианида»  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  и «ферроцианида»  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ . Уравнение Нернста приводит к:

$$E = E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}^{\circ} - 0,059 \lg \frac{\beta_{6(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})}}{\beta_{6(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})}} + 0,059 \lg \frac{|\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}|}{|\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}|}. \quad (3.48)$$

В заключение отметим, что существование химического равновесия, стабилизирующего одну или обе формы редокс-пары, вызывает изменение соответствующего редокс-потенциала. Предпочтительная стабилизация окисленной формы приводит к повышению редокс-потенциала. Изменяя условия эксперимента (рН, добавление химического вещества, реагирующего с окисленной или восстановленной формой), можно также изменить относительную устойчивость элемента в определенной степени окисления.

## Литература

- BARD A. J. AND FAULKNER L. R. — *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*. Wiley, 2000, chap. 2.
- BESSON J. — *Précis de thermodynamique et cinétique électrochimique*. Ellipses, 1984, 1<sup>ère</sup> partie.
- GIRAULT H. H. — *Électrochimie physique et analytique*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. 2001, chap. 1–2.

## ИНТЕРНЕТ

- <http://www.tannerm.com/electrochem/htm>
- <http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/ch20/electroframe.html>
- <http://www.enseeg.inpg.fr/enseignements/cours/cineelec/Chapter1/interfat-fr/htm>

## ГЛАВА 4

# КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

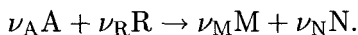
Термодинамические процессы, рассмотренные в предыдущей главе, позволяют предвидеть, в каком направлении развивается система и каким будет ее состав в конечном состоянии равновесия. При этом, хотя мы можем предвидеть направление развития системы и ее конечное состояние, термодинамика ничего не говорит о скорости этого развития. Это и является целью настоящей главы — определить кинетические характеристики электрохимической реакции.

Как и в предыдущей главе, мы будем опираться на известные результаты изучения химических реакций в растворах, чтобы внести изменения, необходимые для перенесения этих результатов на электрохимические реакции. Затем мы вкратце рассмотрим механизм электрохимических реакций, с тем чтобы можно было связать их микро- и макроскопические аспекты и определить критерии, позволяющие предвидеть скорость процесса электронного переноса.

### 4.1. Гомогенная кинетика

#### 4.1.1. Определения

Рассмотрим следующую химическую реакцию:



Скорость этой реакции определяется как

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{-\nu_A} \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{-\nu_R} \frac{dn_R}{dt} = \frac{1}{\nu_M} \frac{dn_M}{dt} = \frac{1}{\nu_N} \frac{dn_N}{dt}. \quad (4.1a)$$

В общем случае скорость  $v$  определяется как производная от количества вещества по времени протекания реакции и выражается, таким образом, в моль/с.

Когда реакции протекают при неизменном объеме (случай реакций в растворах), можно определить скорость относительно объема  $V$  реак-

тора, что позволяет выразить ее как функцию концентрации реагентов или продуктов реакции:

$$v/V = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{-v_A} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{-v_B} \frac{d[R]}{dt} = \frac{1}{v_M} \frac{d[M]}{dt} = \frac{1}{v_N} \frac{d[N]}{dt}. \quad (4.16)$$

В случае, если порядок рассматриваемой реакции отличается от единицы, ее скорость  $v$  выражается как произведение степеней концентраций реагентов (и, возможно, продуктов):

$$v = k[A]^{\alpha_A}[R]^{\beta_B}, \quad (4.2)$$

где  $\alpha_A$ ,  $\beta_B$  — парциальные порядки реакции по веществам А, В, а сумма  $(\alpha_A + \beta_B)$  — суммарный порядок реакции. Коэффициент пропорциональности между скоростью реакции и произведением степеней концентраций участвующих в реакции веществ является постоянным, обозначается  $k$  и называется *константой скорости*. Скорость  $v$  выражается в моль/л·с, константа скорости в 1/с для реакции 1-го порядка и в моль<sup>-1</sup>·л·с<sup>-1</sup> для реакции 2-го порядка.

#### 4.1.2. Механизмы реакций; понятие переходного состояния

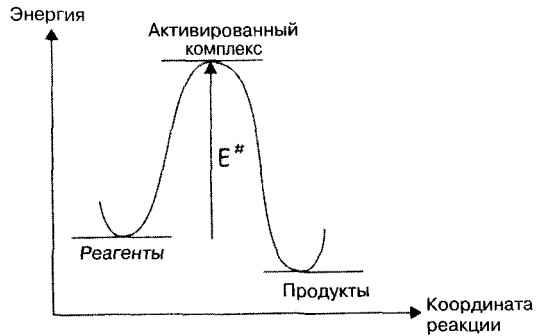
Механизм реакции — это последовательность элементарных этапов (актов), которые ее составляют. Эта последовательность является тем более важной, чем сложнее реакция. Элементарным актом называется этап, в ходе которого производится одна минимальная перегруппировка атомов. Речь идет, вообще говоря, о столкновении двух молекул реагентов, в результате которого возникает гипотетическая частица, называемая активированным комплексом или переходным состоянием. Число молекулярных единиц, вовлеченных в элементарный акт, называется молекулярностью реакции.

В случае, когда реакция идет через один элементарный акт, ее порядок равен молекулярности, а парциальные порядки равны стехиометрическим коэффициентам. Выражение для скорости элементарного акта выводится непосредственно из его химического уравнения. Тогда энергетический график реакции можно представить в виде рис. 4.1. Координата реакции по оси абсцисс является параметром, учитывающим ход реакции по данному пути (например, возникающей или разрывающейся связи, или валентный угол).

Минимумы энергии соответствуют состоянию исходных реагентов и конечных продуктов. Максимум энергии представляет собой переходное состояние между реагентами и продуктами. Для перехода реагентов в продукты требуется минимальная энергия, соответствующая разности между энергетическими уровнями реагентов и активированного комплек-

са. Эта энергия называется энергией активации процесса и обозначается как  $E^\#$  (обычно  $E^\# > 0$ ).

**Рис. 4.1.** График энергии химической реакции, включающей один элементарный акт



### 4.1.3. Закон Аррениуса и постулат Хаммонда

На микроскопическом уровне энергия активации непосредственно входит в выражение для константы скорости реакции. Согласно закону Аррениуса<sup>1</sup>:

$$k = A \exp\left(\frac{-E^\#}{k_B T}\right). \quad (4.3a)$$

$A$  называется фактором частоты и выражает частоту эффективных столкновений между молекулами реагентов. Закон Аррениуса показывает, что константа скорости  $k$  тем выше (а реакция тем быстрее), чем меньше энергия активации по сравнению с энергией теплового движения. Она является возрастающей функцией температуры.

Другой способ выражения закона Аррениуса можно установить, исходя из представлений статистической механики, путем введения стандартных молярных термодинамических величин, связанных с формированием активированного комплекса:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ\#}{RT}\right). \quad (4.3b)$$

Здесь  $k_B$  — постоянная Больцмана;  $h$  — постоянная Планка;  $\Delta_r G^\circ\# = -RT \ln K^\#$  — стандартная свободная молярная энтальпия активации, связанная с константой равновесия  $K^\#$  реакции реагенты  $\rightarrow$  активированный комплекс.

**Примечание.** Можно в уравнение (4.3б) ввести также трансмиссионный коэффициент  $\kappa$  ( $0 < \kappa < 1$ ), предоставляющий возможность для переходного состояния вновь вернуться к начальному состоянию.

<sup>1</sup>S. Arrhenius (1859–1927) — шведский физик (Нобелевский лауреат, 1903 г.)

Наконец, важным моментом является влияние свободной молярной энтальпии реакции на кинетику ее протекания. Можно показать, что обычно существует пропорциональность между кинетическим  $\Delta_r G^{\circ\#}$  и термодинамическим  $\Delta_r G^\circ$  параметрами. С другой стороны, постулат Хаммонда<sup>2</sup> показывает, что в случае  $\Delta_r G^\circ < 0$  переходное состояние находится ближе к начальному. Следовательно,  $\Delta_r G^{\circ\#}$  также является меньшим, и реакция является более быстрой, так как термодинамические условия этому благоприятствуют.

## 4.2. Скорость электрохимической реакции

### 4.2.1. Определения

Рассмотрим электрохимическую реакцию вида



Скорость этой реакции определяется как

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{-v_O} \frac{dn_O}{dt} = \frac{1}{v_R} \frac{dn_R}{dt} = \frac{1}{-n} \frac{dn_e}{dt} = \frac{1}{-nF} \frac{dQ}{dt}, \quad (4.4)$$

где  $n_O$ ,  $n_R$ ,  $n_e$  есть числа соответствующих молей O, R и передаваемых электронов;  $Q$  — соответствующее количество электричества (Кл<sup>3</sup>). Уравнение (4.4) получено исходя из закона Фарадея (см. § 3.1), который связывает количество прошедшего электричества с числом молей перенесенных электронов:

$$Q = n_e F. \quad (4.5)$$

Уравнение (4.4) показывает, что скорость электрохимической реакции пропорциональна количеству переносимого в единицу времени электричества, т. е. плотности тока.

В отличие от реакций в растворе, электрохимические реакции имеют место на поверхности раздела двух сред (электрода и электролита). Поэтому логично отнести скорость к площади  $A$  этой поверхности раздела. Таким образом, получается:

$$v/s = \frac{1}{-nFA} \frac{dQ}{dt} = \frac{-i}{nFA} = \frac{-j}{nF}. \quad (4.6)$$

Здесь  $j$  — плотность тока, т. е. ток на единицу площади электрода ( $A \cdot \text{см}^{-2}$ ). Эта величина является мерой скорости электрохимической реакции (с точностью до коэффициента пропорциональности), которая выражается в моль  $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ .

<sup>2</sup>G. S. Hammond (1921) — американский химик. О постулате Хаммонда см.: *JACS* 77 (1955) 334.

<sup>3</sup>1 Кл = 1 А  $\cdot$  с.

Подобным же образом можно определить скорость  $v_c$  катодной реакции, т. е. реакции в направлении восстановления O:

$$v_c = \frac{-i_c}{nFA} = \frac{-j_c}{nF}, \quad (4.6a)$$

и скорость анодной реакции, т. е. реакции в направлении окисления R:

$$v_a = \frac{+i_a}{nFA} = \frac{+j_a}{nF}. \quad (4.6b)$$

Здесь  $i_c, j_c$  — соответственно ток и плотность тока реакции в катодном направлении (переход O в R);  $i_a, j_a$  — соответственно ток и плотность тока реакции в анодном направлении (переход R в O).

**Примечание.** В уравнении (4.6b) знак «+» принят исходя из того, что в реакции окисления R электрон является продуктом, а не реагентом, и, таким образом, его стехиометрический коэффициент равен +n.

Из уравнений (4.6a) и (4.6b) следует, что полная скорость электрохимической реакции, записанной в направлении  $O + ne^- \rightarrow R$ , может быть определена следующим выражением:

$$v_{O \rightarrow R} = v_c + v_a = \frac{-i_c + i_a}{-nFA} = \frac{-i}{nFA}. \quad (4.7a)$$

**Примечание.** Можно также определить полную скорость электрохимической реакции в направлении  $R \rightarrow O + ne^-$  как

$$v_{R \rightarrow O} = v_a + v_c = \frac{i_c + i_a}{nFA} = \frac{i}{nFA}. \quad (4.7b)$$

#### 4.2.2. Соглашение о знаке тока

Используется обычно знак тока, соответствующий направлению переноса электронов между электродом и электролитом. Уравнения (4.6a) и (4.6b) показывают, что для того, чтобы скорости анодной и катодной реакций были положительны, условились считать, что:

- ток отрицателен, когда электроны переносятся от электрода к раствору, т. е. в направлении восстановления<sup>4</sup>;
- ток положителен, когда электроны переносятся от электролита к электроду, т. е. в направлении окисления.

<sup>4</sup>Речь идет о соглашении, рекомендованном IUPAC, в основном используемом в Европе. В США положительными приняты катодные токи, чем и объясняется, что в некоторых англоязычных учебниках в выражении для тока входит противоположный знак.



Таким образом, согласно уравнениям (4.7) полный ток  $i$  реакции электронного обмена между О и R на металлическом электроде есть алгебраическая сумма анодного и катодного токов с обратным знаком. Ток  $i$  положителен, если скорость окисления больше скорости восстановления ( $i_a > |i_c|$ ). Ток  $i$  отрицателен в случае обратного процесса ( $i_a < |i_c|$ ). Наконец, ток равен нулю, когда скорости реакций окисления и восстановления равны ( $i_a = |i_c|$ ), т. е. имеется равновесие.

### 4.2.3. Закон скорости

После определения скорости электрохимической реакции на следующем этапе необходимо связать эту скорость с концентрацией О и/или R вблизи электрода. Для этого нужно постулировать порядок электрохимической реакции, совместимый с ее механизмом. В данном случае, когда переход О в R (или обратно) состоит только из одного одноэлектронного перехода, это составляет один элементарный акт. Можно постулировать, что порядок равен стехиометрическому коэффициенту для О или R. Таким образом для электрохимической реакции, описываемой уравнением (E), можно записать следующие выражения для скоростей анодного и катодного процессов:

$$v_a = \frac{i_a}{nFA} = k_a [R]_{el}^{v_R}; \quad (4.8a)$$

$$v_c = \frac{-i_c}{nFA} = k_c [O]_{el}^{v_O}, \quad (4.8b)$$

где  $k_a$ ,  $k_c$  — константы скорости окислительной и восстановительной реакций соответственно;  $[X]_{el}$  — концентрация частиц X вблизи электрода. Обычно стехиометрические коэффициенты, связанные с О и R, совместимые с элементарным актом переноса электрона, равны единице, и тогда уравнения (4.7) и (4.8) приводят к следующему общему выражению для тока в зависимости от концентраций окисленной и восстановленной форм на электроде:

$$i = FA(k_a [R]_{el} - k_c [O]_{el}). \quad (4.9)$$

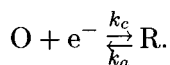
**Примечание.** «Гетерогенные» константы скорости  $k_a$ ,  $k_c$  имеют размерность (см/с), отличную от таких же гомогенных констант. Это вызвано тем, что скорость электрохимической реакции определяется относительно поверхности, а не объема.

## 4.3. Теория электрохимической кинетики: закон Батлера – Фольмера

### 4.3.1. Роль потенциала электрода в кинетике

В § 4.1 мы напомнили общее выражение для константы скорости, данное законом Аррениуса (4.3). В случае химической реакции в гомогенной фазе энергия активации реакции в первом приближении является величиной постоянной, характерной для данной реакции. Само собой разумеется, что в случае электрохимической реакции на поверхности раздела М|Р потенциал электрода будет играть важную роль в кинетике реакции. Это связано с тем, что энергия активации реакции будет сильно зависеть от приложенного к электроду потенциала.

Рассмотрим элементарную реакцию переноса электрона<sup>5</sup> между О и R:



Если подать на поверхность раздела электрод|раствор более положительный потенциал, чем равновесный, то это вызовет снижение энергии электрона в электроде (см. гл. 1). Согласно постулату Хаммонда положение переходного состояния изменится, и реакция перехода О в R замедлится.

С количественной точки зрения речь здесь идет о том, чтобы определить, как разность<sup>6</sup> энергий (здесь — свободных энтальпий) между продуктами и реагентами (то, что часто называют движущей силой электрохимической реакции и обозначают как  $\Delta G_c^\circ$ ) действует на высоту энергетического барьера реакции. Для этого достаточно определить закон изменения свободной молярной энтальпии активации реакции  $\Delta G^{\circ\#}$  в зависимости от термодинамического параметра  $\Delta G_c^\circ$ , равного  $-F(E - E^\circ)$ . Здесь  $E^\circ$  — стандартный потенциал пары О/R, а к электроду приложен потенциал  $E \neq E^\circ$ .

*Примечание.* Выражение  $\Delta G_c^\circ$  вытекает непосредственно из уравнения (3.19) при рассмотрении разницы между начальным состоянием равновесия с  $E = E^\circ$  и  $E \neq E^\circ$  для случая переноса одного электрона.

<sup>5</sup>Многочастичные реакции обычно не являются элементарными. Электроны переносятся последовательно, а не одновременно. Поэтому здесь рассматривается перенос только одного электрона между О и R в одном элементарном акте.

<sup>6</sup>Внимание! Речь здесь идет не о чистой разности, а о свободной молярной энтальпии реакции, поскольку она соответствует изменению свободной энтальпии вдоль пути прохождения реакции.

4.3.2. Модель Батлера – Фольмера<sup>7</sup>

С энергетической точки зрения наложение на электрод потенциала  $E$ , меньшего (более отрицательного), чем равновесный  $E^\circ$ , вызывает повышение уровня энергии электрона в электроде (см. гл. 1), т. е. состояния энергии реагентов (это соответствует электрохимической реакции в направлении восстановления). При более высоком уровне энергии реагентов скорость перехода реагенты  $\rightarrow$  продукты, согласно логике, будет повышаться.

В теории Батлера – Фольмера постулируется, что часть свободной молярной энтальпии реакции, соответствующей приложению потенциала  $E$  к электроду, содействует повышению энергии активации в одном направлении (окисление восстановителя R, если  $E < E^\circ$ ), тогда как другая часть от того же количества (обычно дополняющая до единицы) содействует снижению энергии активации в другом направлении (восстановление окислителя O, если  $E < E^\circ$ ).

Это показано на графике рис. 4.2.

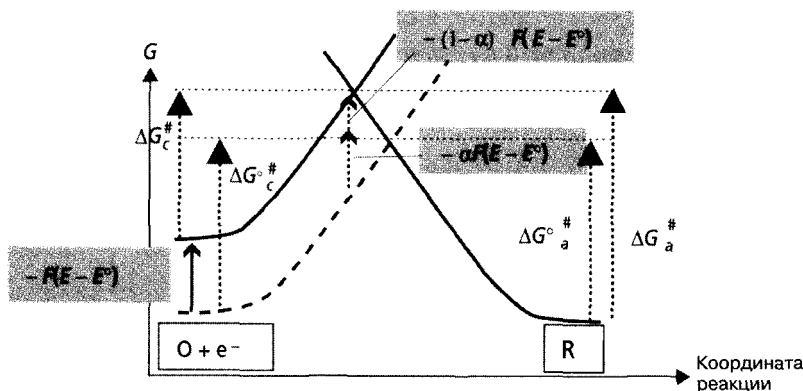


Рис. 4.2. Энергетический профиль электрохимической реакции. При потенциале электрода  $E < E^\circ$  (сплошная линия) повышается уровень энергии электрона и реагентов  $O + e^-$  по сравнению с ситуацией  $E = E^\circ$  (штриховая линия). Это приводит к изменению энергии активации для реакций восстановления O и окисления R, равному доле свободной энтальпии реакции  $-F(E - E^\circ)$

Очевидно, что при отрицательной разности потенциалов ( $E - E^\circ$ ) повышается свободная молярная энтальпия активации реакции в анодном направлении ( $\Delta G_a^\# > \Delta G_a^{\circ\#}$ ) и, соответственно, понижается свободная молярная энтальпия активации реакции в катодном направлении

<sup>7</sup>J. A. V. Butler (1899–1977) — британский электрохимик; M. Volmer (1885–1965) — немецкий электрохимик.

( $\Delta G_c^\ddagger < \Delta G_c^{\circ\ddagger}$ ). Коэффициент пропорциональности между разностью свободных молярных энтальпий активации ( $\Delta G^\ddagger - \Delta G^{\circ\ddagger}$ ) и свободной молярной энтальпией реакции  $\Delta G_c^\circ$  связан с симметрией энергетического профиля вблизи переходного состояния. Если профиль симметричен, то коэффициенты пропорциональности для анодной и катодной реакций одинаковы. Если профиль асимметричен, то одно из двух направлений становится более благоприятным, чем другое. Уменьшение потенциального барьера в одном направлении будет более сильным, чем его повышение в другом направлении.

Таким образом, получаются следующие выражения для анодного и катодного потенциальных барьеров как функций потенциала электрода:

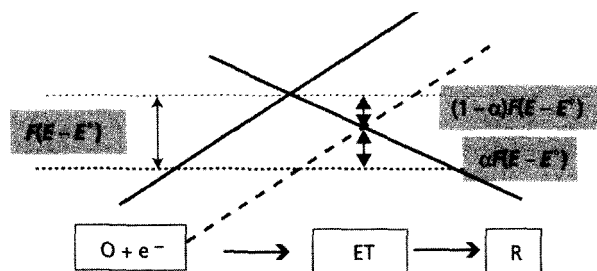
$$\Delta G_c^\ddagger = \Delta G_{c,0}^\ddagger + \alpha F(E - E^\circ); \quad (4.10a)$$

$$\Delta G_a^\ddagger = \Delta G_{a,0}^\ddagger - (1 - \alpha)F(E - E^\circ), \quad (4.10б)$$

где  $0 < \alpha < 1$  — коэффициент.

Уравнения (4.10) получены в предположении линейного изменения свободной энтальпии в зависимости от координаты реакции<sup>8</sup> вблизи переходного состояния. Упрощенная схема (рис. 4.3) показывает, как линейаризация энергетического графика вблизи переходного состояния приводит к приведенным выше уравнениям.

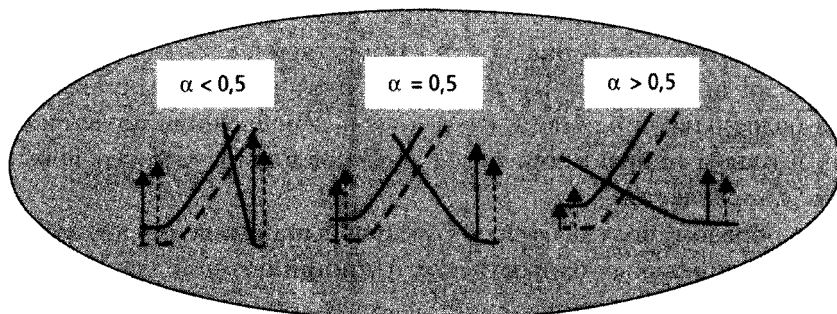
Рис. 4.3. Линейаризация энергетического графика вблизи переходного состояния (ET) и влияние задания потенциала (сплошная линия), отличного от стандартной величины (штриховая линия), на потенциальный барьер



Коэффициент  $\alpha$  называется *коэффициентом переноса*. Как показано выше, он является численной оценкой симметрии переходного состояния по отношению к направлению электронного переноса (рис. 4.4). Когда  $\alpha$  приближается к 1, переходное состояние смещается к реагентам (в терминах координаты реакции), а влияние потенциала особенно сказывается на реакции в направлении  $O \rightarrow R$  (восстановление). Напротив, если  $\alpha$  близко к 0, переходное состояние смещается в направлении продуктов, а влияние потенциала особенно сказывается на реакции в направлении  $R \rightarrow O$  (окисление). Обычно  $\alpha$  близко к 0,5. Это означает, что изменение

<sup>8</sup>Это позволяет постулировать, что величина  $\alpha$  не зависит от потенциала.

потенциала электрода приводит к симметричным изменениям энергий активации для процессов окисления и восстановления.



**Рис. 4.4.** График электрохимической реакции в зависимости от коэффициента переноса  $\alpha$ . Стрелки показывают сравнительную высоту потенциального барьера катодной (слева) и анодной (справа) реакций при потенциале электрода отрицательнее (сплошные линии) стандартного потенциала (штриховые линии)

Использование закона Аррениуса (4.36) в сочетании с уравнениями (4.10) позволяет вывести выражения для констант скорости  $k_a$  и  $k_c$  как функций потенциала электрода:

$$k_c = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_c^\ddagger}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_a^{\circ\ddagger}}{RT}\right) \exp\left[-\alpha \frac{F}{RT}(E - E^\circ)\right]; \quad (4.11a)$$

$$k_a = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_a^\ddagger}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_a^{\circ\ddagger}}{RT}\right) \exp\left[(1 - \alpha) \frac{F}{RT}(E - E^\circ)\right]. \quad (4.11b)$$

Затем можно исключить факторы  $\Delta G_c^{\circ\ddagger}$ ,  $\Delta G_a^{\circ\ddagger}$ , рассматривая состояние электрохимического равновесия со стандартным потенциалом  $E^\circ$ .

Это последнее условие предписывает, что  $[O]_{el} = [R]_{el}$  (согласно уравнению Нернста), и поскольку  $i = 0$  (условие равновесия), то, согласно уравнению (4.11), должно соблюдаться равенство:

$$k_a = k_c = k^\circ \quad \text{для} \quad E_{eq} = E^\circ.$$

Отсюда выводятся следующие выражения для  $k_a$  и  $k_c$ :

$$k_c = k^\circ \exp\left[-\alpha \frac{F}{RT}(E - E^\circ)\right]; \quad (4.12a)$$

$$k_a = k^\circ \exp\left[(1 - \alpha) \frac{F}{RT}(E - E^\circ)\right]. \quad (4.12b)$$

Здесь  $k^\circ$  — общая величина для  $k_a$  и  $k_c$  при стандартном потенциале,

называемая *стандартной константой скорости* электрохимической реакции.

На рис. 4.5 приведены графики изменения  $k_a$  и  $k_c$  в соответствии с теорией Батлера–Фольмера. Отметим, что по сравнению со случаем стандартного потенциала, при котором скорость электронного обмена соответствует значению  $k^\circ$ , реакция ускоряется в случае наложения на электрод «перенапряжения»:

- положительного, чтобы активировать окисление восстановителя R;
- отрицательного, чтобы активировать восстановление окислителя O.

Таким образом, электрод выступает не только как место обмена электронами между формами O и R, но также как очень эффективный катализатор этой реакции электронного переноса.

Выражение для тока получается совместным решением уравнений (4.9) и (4.12). При этом получается зависимость ток – потенциал, называемая *соотношением Батлера – Фольмера* для одноэлектронного переноса:

$$i = F A k^\circ \left( [R]_{el} \exp\left((1 - \alpha) \frac{F}{RT} (E - E^\circ)\right) - [O]_{el} \exp\left(-\alpha \frac{F}{RT} (E - E^\circ)\right) \right). \quad (4.13)$$

Уравнение (4.13) показывает, что ток представляет собой алгебраическую сумму двух членов, изменяющихся экспоненциально, но противоположным образом в зависимости от потенциала электрода. Справедливость этого уравнения может быть проверена рассмотрением состояния равновесия. Приняв  $i = 0$ , найдем условие для соотношения  $[O]_{el}/[R]_{el}$ , которое есть не что иное, как уравнение Нернста для состояния равновесия:

$$\frac{[O]_{el}}{[R]_{el}} = \frac{[O]_S}{[R]_S} = \exp\left(\frac{nF}{RT} (E_{eq} - E^\circ)\right).$$

## 4.4. Механизмы электрохимических реакций

### 4.4.1. Существование химических реакций, связанных с электронным переносом

В большинстве случаев электрохимическая реакция, позволяющая перевести окисленную форму в форму восстановленную (или наоборот), не

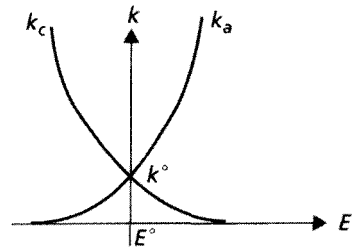
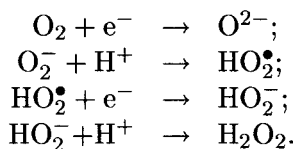


Рис. 4.5. Зависимость анодной и катодной констант скорости  $k_a$  и  $k_c$  от потенциала электрода

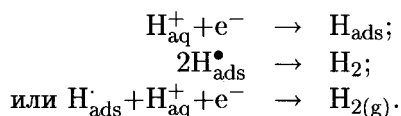
сводится к простому электронному переносу. Необходимо перераспределение некоторых связей, а в общий механизм реакции входят, кроме того, химические стадии (протонирование, депротонирование, адсорбция, кристаллизация и т. д.) или стадии переноса электронов.

Так, механизм восстановления молекулы кислорода до пероксида водорода может быть разложен на четыре стадии: две стадии электронного переноса и две стадии переноса протона:



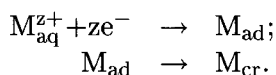
Протекая через промежуточный радикал  $\text{HO}_2^\bullet$ , более просто восстанавливаемый, чем  $\text{O}_2$ , перенос оказывается в сумме двухэлектронным, хотя лимитирующая стадия (первая) является одноэлектронной.

Другим примером многостадийного механизма является восстановление  $\text{H}_{\text{aq}}^+$  до  $\text{H}_2(\text{g})$ :



После адсорбции на электроде атома водорода, полученного по реакции Фольмера, возможны два механизма образования молекулы водорода — соединение двух адсорбированных атомов  $\text{H}^\bullet$  (реакция Тафеля<sup>9</sup>) или восстановление имеющегося адсорбированного атома с участием  $\text{H}^+$  (реакция Гейровского<sup>10</sup>, или электрохимическая десорбция).

Наконец, в случае восстановления металлического катиона  $\text{M}_{\text{aq}}^{z+}$  до кристаллического металла механизм реакции включает обычно два этапа:



Восстановление катиона дает адсорбированный атом (адатом), находящийся на поверхности металла, который должен затем диффундировать по поверхности, чтобы занять свободное место в кристаллической решетке с образованием  $\text{M}_{\text{cr}}$ .

#### Отступление 4.1. Стандартные константы скорости редокс-реакций

Экспериментально установлено очень большое различие величин стандартных констант скорости электрохимических реакций (табл. 4.1) в зависимости:

<sup>9</sup>J. Tafel (1862–1918) — немецкий физик.

<sup>10</sup>J. Heyrovski (1890–1967) — чешский физик (Нобелевский лауреат по химии, 1959 г.).

- от природы реагирующих веществ;
- природы реакционной среды (природы растворителя, вязкости среды);
- природы и состояния поверхности металла электрода.

В табл. 4.1 приведено несколько численных значений стандартных констант скорости для редокс-процессов в растворе на различных электродах. Скорость электронного обмена в пересчете на константу  $k^\circ$  зависит не только от пары O/R, но также от природы и состояния поверхности электрода. В некоторых случаях  $k^\circ$  для одной и той же редокс-пары может изменяться на несколько порядков (см. табл. 4.1). Так называемые «быстрые» пары характеризуются значением  $k^\circ$ , большим 0,01 см/с, тогда как самые медленные пары имеют стандартные постоянные времени меньше,  $10^{-10}$  см/с. Таким образом, значения  $k^\circ$  находятся в очень широком диапазоне.

**Таблица 4.1.** Значения стандартных констант скорости для различных одноэлектронных реакций в растворе

Пара O/R	Условия	$k^\circ$ , см/с
I <sub>2</sub> /I	Pt/HClO <sub>4</sub> aq	60
An/An <sup>-</sup> (антрацен)	Pt/NEt <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> CN)	5
Pb <sup>2+</sup> /Pb <sub>(Hg)</sub>	Hg/KCl <sub>aq</sub>	0,2
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> /Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	Pt/K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> aq	$7 \cdot 10^{-2}$
Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	Pt/K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> aq	$1,7 \cdot 10^{-3}$
Ag <sup>+</sup> /Ag	Ag/HClO <sub>4</sub> aq	$1,1 \cdot 10^{-4}$
H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	Pt (платинированная)/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$10^{-3}$
H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	Pt (полированная)/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$2,5 \cdot 10^{-6}$
H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	Fe/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$10^{-8}$
H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	Hg/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$3 \cdot 10^{-15}$
O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	Pt/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$10^{-12}$

Во всех этих многостадийных механизмах суммарная кинетика может контролироваться либо переносом электрона, либо химическим процессом<sup>11</sup>. Обычно такие процессы являются сравнительно медленными, так как из-за наличия в общем механизме нескольких стадий повышается вероятность того, что одна из них является медленной, что снижает и общую скорость процесса.

<sup>11</sup>При восстановлении наблюдается кинетический контроль реакцией Фольмера в случае ртути и реакцией Гейровского в случае алюминия.



Другим важным свойством подобных реакций является сильное взаимодействие между электродом и реагентом, с одной стороны, и/или продуктом — с другой. Это, в частности справедливо для пары  $\text{H}_{\text{aq}}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$  — известна очень сильная зависимость кинетики этого электрохимического процесса от материала электрода (см. табл. 4.1).

*Примечание.* Это явление имеет важные последствия для коррозии металлов, в частности, в сильных кислотах.

Обобщая, отметим, что, когда электрохимический механизм включает сильное взаимодействие между реагентом и электродом<sup>12</sup>, говорят о «внутрисферном» механизме. В противном случае, при механизме без сильного взаимодействия между реагентом и электродом (как, например восстановление  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  до  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ), говорят о «внешнесферном» механизме. Это аналогично процессу переноса электрона между комплексными соединениями металлов в растворе.

#### 4.4.2. Механизм «внешнесферного» электронного переноса

Рассмотрим стадию электронного переноса. Даже в случае редокс-пары, для которой отсутствует химическое превращение между окисленной и восстановленной формами, например,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , механизм электрохимической реакции может состоять из нескольких стадий, скорости которых часто сильно различаются. В общем случае электрохимическая реакция может быть разложена:

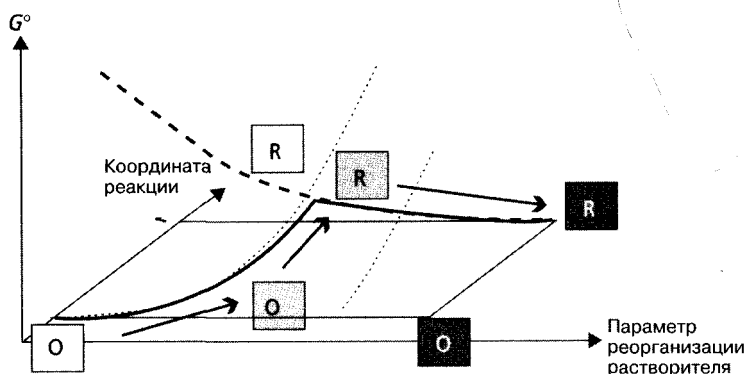
- 1) на перенос реагента к электроду;
- 2) образование переходной формы;
- 3) перенос электрона;
- 4) разрушение переходной формы с образованием продукта;
- 5) перенос продукта в раствор.

Стадии переноса 1 и 5 будут рассмотрены в гл. 5, а мы теперь положим, что реагент уже находится на расстоянии от электрода, достаточном для осуществления реакции. Стадии 2 и 4 содержат такие процессы, как:

- реорганизация сольватационной сферы рассматриваемого вещества;
- реорганизация окружающей ионной атмосферы;
- колебательная и/или вращательная релаксация рассматриваемого вещества.

<sup>12</sup>Это взаимодействие обычно проявляется либо через адсорбцию частиц, либо через наличие связующего лиганда между комплексной частицей и металлом электрода.

Этапы 2–4, с одной стороны, и 3 — с другой, связаны с кинетикой очень по-разному. Электронный перенос происходит всегда намного быстрее ( $\approx 0,1$  фс), чем этапы реорганизации и релаксации ( $\approx 0,1$  нс). Следовательно (в соответствии с принципом Франка–Кондона<sup>13</sup>), стадия 3 является изоэнергетической. Другими словами, чтобы перенос электрона состоялся, формы O и R должны принять одинаковую конфигурацию, а необходимые для этого перегруппировки (реорганизации) должны состояться до и после, но не во время переноса электрона. Это показано на схеме рис. 4.6.



**Рис. 4.6.** Энергетический график реорганизации сферы растворителя частиц O (пунктирная линия) и R (штриховая) в ходе электрохимической реакции. Светлый фон в рамке соответствует этапу предпочтительности сольватации O, темный фон в рамке — сольватации R. Прохождение реакции показано жирной штриховой линией и соответствует принципу Франка–Кондона. Она проходит через промежуточную стадию общей сольватации O и R (показано серым фоном в кадре) в момент электронного переноса

#### 4.4.3. Теоретическое обоснование переноса электрона: модель Маркуса

Модель Маркуса<sup>14</sup> является наиболее известной моделью, позволяющей описать механизм переноса электрона с позиций получения количественного результата. Она основана на сравнительно простых расчетах и оказалась очень эффективной для предсказания констант скорости, подтвержденных экспериментально.

В основе модели лежат следующие гипотезы:

<sup>13</sup>J. Franck (1882–1964) — американский физик немецкого происхождения (Нобелевский лауреат по физике, 1925 г.); E. U. Condon (1902–1974) — американский физик.

<sup>14</sup>R. A. Marcus (1923) американский физико-химик канадского происхождения (Нобелевский лауреат по химии, 1992 г.).

- электронный переход типа «внешнесферного» является квантовым процессом и происходит путем туннельного перехода между электродом и реагентом;
- переносимый электрон выходит с уровня (или переходит на уровень) Ферми металла электрода;
- реагент (O или R) во время переноса электрона располагается на фиксированном расстоянии от электрода;
- свободная стандартная энтальпия окислителя O и восстановителя R меняется по параболическому закону (в соответствии с моделью гармонического осциллятора).

При этих условиях электронный перенос (ET на рис. 4.7) между O и R может быть представлен энергетической диаграммой, представляющей собой пересечение двух парабол, каждая из которых соответствует изменению свободной энтальпии системы (O + e<sup>-</sup>), с одной стороны, и R — с другой. Этот график есть не что иное, как проекция графика на рис. 4.6 на плоскость «энергия — координата реакции».

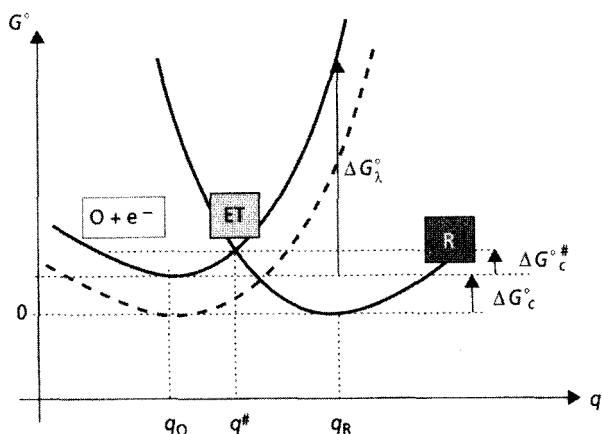


Рис. 4.7. Энергетическое представление электронного переноса между O и R в модели Маркуса.  $G$  — свободная стандартная энтальпия системы (O + e<sup>-</sup>) для левой параболы, а R — для правой параболы. Штриховая кривая соответствует графику для  $E = E^\circ$ , сплошная кривая — для  $E < E^\circ$

Уравнение каждой из парабол на рис. 4.7 записывается как

$$G_{O+e^-}^\circ(q) = \frac{k_q}{2}(q - q_0)^2 + (\Delta G_c^\circ)\xi; \quad (4.14a)$$

$$G_R^\circ(q) = \frac{k_q}{2}(q - q_R)^2, \quad (4.14б)$$

где  $q$  — координата реакции, позволяющая описать переход O в R;  $q_0$  и  $q_R$  — значения  $q$  при минимуме свободной энтальпии O и R (т. е. при равновесной конфигурации O и R);  $k_q$  — коэффициент пропорциональности (зависящий, например, от длины связи в O и R);  $\xi$  — степень прохождения реакции электронного переноса;  $\Delta G_c^\circ$  — изменение свободной молярной

энтальпии, соответствующее переходу от минимума энергии реагентов ( $O + e^-$ ) к минимуму энергии продукта ( $R$ ). Эта свободная молярная энтальпия реакции вновь связана с потенциалом электрода  $E$  соотношением (см. подпараграф, 4.3.1 рис. 4.2):

$$\Delta G_c^\circ = -F(E - E^\circ). \quad (4.15)$$

Пересечение двух парабол соответствует решению системы двух уравнений (4.14). Оно позволяет получить выражение для координаты реакции, соответствующей состоянию перехода  $q^\#$  от состояния реагентов  $q_O$  к продуктам  $q_R$  и изменению свободной молярной энтальпии  $\Delta G_c^\circ$ :

$$q^\# = \frac{q_R + q_O}{2} - \frac{(\Delta G_c^\circ)\xi}{k_q(q_R - q_O)}. \quad (4.16)$$

Решая это уравнение совместно с (4.14а), получим для свободной молярной энтальпии катодной активации:

$$\begin{aligned} \Delta G_c^{\circ\#} &= \frac{G_O^\circ(q^\#) - G_O^\circ(q_O)}{\xi} = \frac{\Delta G_\lambda^\circ}{4} \left(1 - \frac{\Delta G_c^\circ}{\Delta G_\lambda^\circ}\right)^2 = \\ &= \frac{\Delta G_\lambda^\circ}{4} \left(1 + \frac{F(E - E^\circ)}{\Delta G_\lambda^\circ}\right), \quad (4.17) \end{aligned}$$

где  $(\Delta G_\lambda^\circ)\xi = \frac{k_q}{2}(q_R - q_O)^2$ ;  $\Delta G_\lambda^\circ$  — параметр, соответствующий свободной молярной энтальпии реорганизации, необходимой для перехода от окисленной формы к восстановленной.

Уравнение (4.17) позволяет связать кинетический параметр ( $\Delta G^{\circ\#}$ ) с термодинамическим  $\Delta G_c^\circ$ . Прежде всего заметим, что, когда потенциал электрода равен стандартному потенциалу пары  $O/R$ , свободная молярная энтальпия достигает значения  $\Delta G_\lambda^\circ/4$ . Стандартная константа скорости  $k^\circ$  будет зависеть в основном от параметров реорганизации. Этот результат может быть обобщен на другие значения потенциала, близкие к стандартному, причем роль реорганизации очень часто оказывается большей по сравнению с термодинамическим параметром  $\Delta G_c^\circ$ , как это видно из рис. 4.7. В этом случае свободная молярная энтальпия активации переноса электрона и, следовательно, соответствующая константа скорости зависят в основном от параметра  $\Delta G_\lambda^\circ$ . Реакция будет проходить настолько быстрее, что потребует лишь незначительной реорганизации при переходе между окисленной и восстановленной формами. В частности, это относится и к реорганизации растворителя. На практике таким образом можно предвидеть, что реакции электронного переноса между заряженными частицами одного знака или частицами значительного размера (и поэтому слабо сольватированными) будут бо-

лее быстрыми, чем реакции между частицами с разными зарядами (или молекулой и заряженной частицей) либо между небольшими сильно сольватированными частицами.

Важное следствие из модели Маркуса состоит в том, что существует значение  $\Delta G_c^\circ$  (здесь равное  $-\Delta G_\lambda^\circ$ ) такое, при котором  $\Delta G_c^{\circ\#}$  минимально (близко к нулю). Следовательно, свободная молярная энтальпия активации будет повышаться при более отрицательной свободной молярной энтальпии, чем  $-\Delta G_\lambda^\circ$ . Мы, очевидно, пришли к парадоксальному результату: при малой величине энергии реорганизации должно иметь место уменьшение скорости реакции при уменьшении ее энергии активации (т. е. при увеличении «движущей силы»). Эта область называется инвертированной маркусовской областью<sup>15</sup>.

Этот результат не следует из теории Батлера-Фольмера, которая предсказывает экспоненциальное возрастание константы скорости при увеличении свободной энтальпии реакции. Указанная инвертированная область более характерна для гомогенных, а не для гетерогенных реакций электронного переноса. Действительно, во втором случае, когда потенциал электрода становится намного меньше стандартного (т. е.  $\Delta G_c^\circ \gg 0$ ), появляется возможность переноса электронов с энергетических уровней ниже уровня Ферми. Это моделью Маркуса не предусмотрено. Учет этого явления приводит к приближению, основанному на учете плотности состояний (см. подпараграф) 4.4.4.

Из уравнений (4.36) и (4.17) получается выражение для константы скорости  $k_c$ :

$$k_c = \frac{k_B T}{h} \exp \left( \frac{-\Delta G_\lambda^\circ}{4RT} \left( 1 + \frac{2F(E - E^\circ)}{\Delta G_\lambda^\circ} + \frac{F^2(E - E^\circ)^2}{\Delta G_\lambda^\circ} \right) \right). \quad (4.18)$$

В наиболее распространенном случае, когда  $\Delta G_\lambda^\circ \gg |\Delta G_c^\circ|$ , можно пренебречь последним слагаемым в скобках и, учитывая, что для  $E = E^\circ$  будет  $\Delta G_c^{\circ\#} = \Delta G_\lambda^\circ/4$ , получим:

$$k_c \cong \frac{k_B T}{h} \exp \left( \frac{-\Delta G_\lambda^\circ}{4RT} \right) \exp \left( \frac{-F(E - E^\circ)}{2RT} \right) \cong k^\circ \exp \left( -\frac{F(E - E^\circ)}{2RT} \right). \quad (4.19)$$

Уравнение (4.19) идентично выражению  $k_c$ , выведенному из модели Батлера-Фольмера, если положить  $\alpha = 1/2$ . Это показывает, что оба приближения сходятся, когда энергия реорганизации становится значительной по сравнению с движущей силой.

<sup>15</sup>При толковании этого явления исходят из того, что при большой движущей силе реакции должно высвободиться большое количество энергии при переходе O в R. Оно должно проявиться либо как колебательная релаксация, либо в виде электрохимической люминесценции, причем в любом случае скорость процесса снижается.

Однако модель Маркуса предусматривает, что коэффициент переноса в некоторых случаях может зависеть от потенциала, что не свойственно модели Батлера – Фольмера. Действительно, выражение коэффициента переноса можно получить из зависимости молярной энтальпии активации от потенциала электрода:

$$\alpha = \frac{1}{F} \frac{\partial \Delta G_c^\ddagger}{\partial E} = \frac{1}{2} + \frac{F(E - E^\circ)}{2\Delta G_\lambda^\circ}. \quad (4.20)$$

Уравнение (4.20) показывает, что в наиболее распространенном случае, когда  $\Delta G_\lambda^\circ \gg |\Delta G_c^\ddagger|$ , коэффициент переноса близок к 1/2, как отмечалось выше. Однако возможно получить значения  $\alpha$ , зависящие от потенциала электрода, как только это условие относительно  $\Delta G_\lambda^\circ$  и  $\Delta G_c^\ddagger$  не станет удовлетворяться. В частности, это происходит, когда реакция электронного переноса связана с очень большой энергией ( $E \ll E^\circ$  для катодной реакции) или является очень быстрой ( $\Delta G_\lambda^\circ$  очень мало).

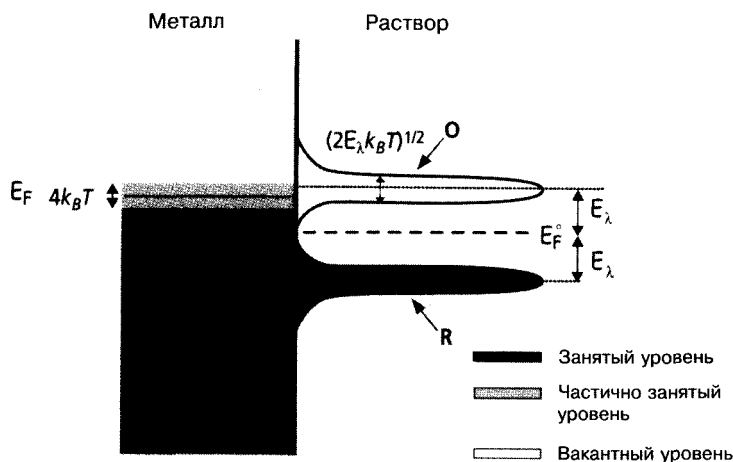
#### 4.4.4. Приближение, основанное на распределении энергетических уровней

Альтернативное приближение для описания электронного переноса к поверхности раздела электрод|электролит было предложено Герिशером<sup>16</sup>. Мы рассмотрим здесь только расчет, позволяющий определить выражение константы скорости в зависимости от плотности энергетических состояний, доступных для рассматриваемого реагента. Основные результаты этой модели представлены на рис. 4.8.

В этом приближении принимается, что переноса электрона в направлении восстановления нет, если не существует вакантного уровня энергии для акцептора в растворе с той же энергией, что и занятый уровень в металле, играющем роль донора электронов (как представлено на рис. 4.8). И наоборот, перенос электронов в направлении окисления требует существования в растворе занятых донором энергетических уровней, которые совпадают по энергии с вакантными уровнями в металле. Металл играет тогда роль акцептора электронов. С другой стороны, скорость реакции восстановления или окисления прямо пропорциональна плотности энергетических состояний, отвечающих предыдущему критерию одновременно для частиц в растворе и для металла электрода.

Со стороны металла занятые уровни располагается ниже уровня Ферми, а учитывая термические колебания, существуют частично занятые уровни в интервале шириной  $4k_B T$  ( $\approx 0,1$  эВ при 25 °С) в окрестностях уровня Ферми (см. гл. 1).

<sup>16</sup>Н. Gerischer, *Physical Chemistry: an advanced treatise*, vol. 9A, (Н. Eyring, D. Henderson, W. Jost)



**Рис. 4.8.** Представление плотности электронных состояний на поверхности раздела М/Р при температуре  $T$ .  $E_F$  является уровнем Ферми металла для заданного потенциала электрода ( $E < E^0$ ).  $E_F^0$  представляет собой стандартный редокс-уровень Ферми пары О/Р.  $E_\lambda$  — параметр реорганизации, определяемый как  $E_\lambda = (\Delta G_\lambda^0)\xi$

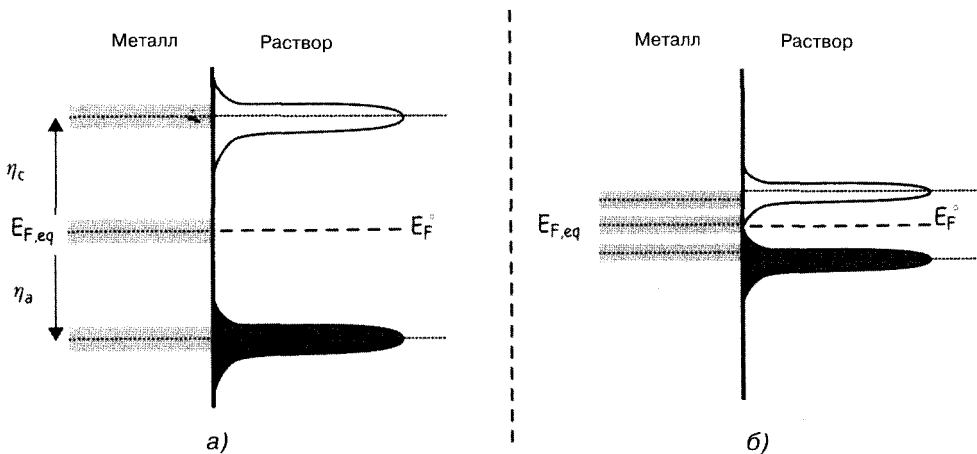
Основной результат приближения Гершера относится к распределению плотности состояний в растворе (О или R). Расчет показывает, что плотность состояний соответствует распределению Гаусса, центр которого находится на расстоянии  $E_\lambda = (\Delta G_\lambda^0)\xi$  от уровня Ферми стандартного редокс-потенциала ( $E_F^0$ ) пары, причем ширина распределения пропорциональна корню квадратному из  $E_\lambda$ . Следовательно, чем больше фактор реорганизации  $E_\lambda$ , тем шире становится распределение занятых плотностей состояний (для R) или вакантных (для O), а центр распределения удаляется от уровня  $E_F^0$ .

Катодная реакция (соответственно анодная) электронного переноса требующая перекрытия занятых (соответственно свободных) уровней в металле и свободных (соответственно занятых) уровней в растворе, будет происходить с заметной скоростью только при наличии отрицательного  $\eta_c^1$  (соответственно положительного  $\eta_a$ ) перенапряжения. При этом соответствующие энергетические уровни будут одинаковы (рис. 4.9, а) Напротив, когда  $E_\lambda$  мало (случай, показанный на рис. 4.9, б) то может иметь место не только перенос при низком перенапряжении<sup>17</sup> ( $\eta_a$  или  $|\eta_c$  малы), но перекрытие занятых уровней металла и вакантных восстановителя R, как и перекрытие вакантных уровней металла и занятых окислителя O, может иметь место при электродном в окрестностях рав-

<sup>17</sup>Определение перенапряжения см. 6.3.1.

новесного потенциала. Таким образом, окисление и восстановление могут происходить одновременно только при низкой энергии реорганизации.

В заключение отметим, что различные приближения в области механизма электронного переноса с микроскопических позиций показывают, что определяющую роль в кинетике имеет энергетический параметр  $\Delta G_{\lambda}^{\circ}$ , характеризующий степень реорганизации, необходимой для перехода от окисленной формы к восстановленной. Значение  $\Delta G_{\lambda}^{\circ}$  будет тем меньше (а реакция переноса тем быстрее), чем более схожи окисленная и восстановленная формы. В случае «внешнесферных» механизмов, т. е. при слабом взаимодействии реагента с электродом, при расчете величины  $\Delta G_{\lambda}^{\circ}$  следует учитывать прежде всего явления сольватации и реорганизации ионной атмосферы при переходе между формами О и R.



**Рис. 4.9.** Плотность электронных состояний на поверхности раздела М/Р при 25 °С. Случай *a)* соответствует значительной энергии реорганизации (типично при  $E_{\lambda} \approx 1,5$  эВ). Случай *б)* соответствует низкой энергии реорганизации (типично при  $E_{\lambda} \approx 0,3$  эВ). Здесь  $E_{F,eq}$  — уровень энергии Ферми редокс-пары О/Р при стандартных условиях;  $\eta_a$ ,  $\eta_b$  — соответственно анодное и катодное перенапряжения

## Литература

ALBERY J — *Electrode kinetics*. Clarendon Press, 1975.

BARD A. J. FAULKNER L. R. — *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications, 2nd ed.* (Wiley), 2000, chap. 3.

BESSON J. — *Précis de thermodynamique et cinétique électrochimique*. Ellipses, 1984, 2<sup>e</sup> partie.



- FISHER A. C. — *Electrode Dynamics*. Oxford Chemistry Primers, 1996, chap. 1.  
TRÉMILLON B. — *Électrochimie analytique et réactions en solution*. (Masson),  
1993, tome 2, chap. VIII.

## ИНТЕРНЕТ

<http://www.tannerm.com/electrochem.htm>

# ГЛАВА 5

## ПЕРЕНОС ВЕЩЕСТВА

В этой главе мы рассмотрим, что происходит до и после переноса заряда. Речь идет о процессе переноса как внутри раствора, так и на поверхности его раздела с электродом. Будет дано описание различных возможных способов переноса и их основных характеристик в наиболее часто встречаемых электрохимических задачах.

### 5.1. Различные способы переноса

Существует множество способов переноса электроактивных форм к поверхности раздела электрод|электролит, на которой происходит перенос электрона. Имеются как «коллективные» способы переноса, при которых перемещаются все имеющиеся виды частиц, так и «индивидуальные», которые характерны для определенного их вида.

К первой категории относится в основном *конвекция*, которая представляет собой общее движение электролита (раствора или расплава). Это движение может быть:

- естественным. В этом случае оно вызвано градиентами плотности, потока, температуры или давления внутри жидкости. Эти явления возникают только в специальных условиях, и мы в последующем учитывать их не будем;
- вынужденным. Движение вызвано внешним воздействием, например механическим; это может быть вращение электрода. Следствием этого является приведение в движение всей жидкости относительно электрода, обычно в ламинарном гидродинамическом режиме.

Ко второй категории относятся:

- диффузия, т. е. движение частиц под действием градиента химического потенциала, что вызвано в основном градиентом концентрации между поверхностью раздела и однородной частью жидкости. Этот способ переноса в первом приближении касается только электроактивных частиц. Другие частицы *априори* сохраняют в среде

однородную концентрацию<sup>1</sup>. Этот способ зависит от свойств частиц, в частности от их подвижности, связанной с гидродинамическим (стоксовым) радиусом, и от таких свойств среды, как вязкость; — миграция, т. е. движение ионов под действием электрического поля (градиента электростатического потенциала), которое может иметь место в приповерхностной области<sup>2</sup>. Этот способ переноса относится только к заряженным частицам.

Итак, существуют три принципиально различных способа переноса вещества к месту локализации электрохимической реакции — конвекция, диффузия и миграция. В последующем мы рассмотрим характеристики этих процессов переноса и вызванные ими потоки частиц к поверхности раздела.

*Примечание.* Могут существовать другие процессы передачи вещества, в частности в твердой фазе скачок электрона (*hopping*), которые связаны с псевдодиффузией и т. д. Эти процессы более специфичны и не будут рассматриваться в этой главе.

## 5.2. Общее уравнение переноса Нернста – Планка

### 5.2.1. Феноменологическое уравнение

Исключая конвекцию, являющуюся «коллективным» способом, предыдущее рассмотрение показывает, что для каждого вида частиц индивидуально можно установить феноменологическое уравнение, связывающее поток частиц в данной точке и градиент интенсивного параметра. Рассмотренные зависимости являются линейными, что отражено в обобщенном уравнении:

$$\vec{J}_k = -L_k \cdot \overrightarrow{\text{grad}}X. \quad (5.1)$$

Суперпозиция потоков приводит к:

$$\vec{J} = \sum_k \vec{J}_k.$$

*Примечание.* Уравнение (5.1) непосредственно вытекает из термодинамических соотношений и из феноменологических уравнений Онзагера.

<sup>1</sup>За исключением частиц, участвующих в химической реакции с электроактивной формой, или адсорбата.

<sup>2</sup>В особом случае электролиза между двумя параллельными электродами миграция затрагивает не только приповерхностную зону, но и весь раствор. Здесь мы специально уделим внимание процессам только на поверхности раздела электрод|электролит.

В уравнении (5.1)  $\vec{J}_k$  — материальный поток  $k$ -го вида частиц в данной точке в данный момент времени;  $L_k$  — характеристическая постоянная  $k$ -го вида частиц (или среды);  $X$  — переменная во времени величина, градиент которой составляет движущую силу потока.

Кроме того, молярный поток в установившемся режиме выражается как произведение молярной концентрации на скорость. Эта скорость достигается в установившемся режиме, когда движущая сила  $-\mathcal{N}_A \text{grad} X$ , действующая на частицу, полностью компенсирована силой жидкого «трения» ( $\zeta_k \cdot \mathbf{v}$ ). При этом

$$J_k = c_k \mathbf{v} = -\frac{C_k}{\mathcal{N}_A \zeta_k} \overrightarrow{\text{grad}} X, \quad (5.2)$$

где  $\zeta_k = \zeta_f$  — коэффициент трения частиц вида  $k$ ,  $\mathbf{v}$  — скорость частиц.

В дальнейшем мы упростим задачу, рассматривая одномерный случай:

$$\overrightarrow{\text{grad}} = \frac{\partial}{\partial x} \vec{u}_x,$$

где  $\vec{u}_x$  — единичный вектор, перпендикулярный поверхности электрода ( $x = 0$ ) и направленный от электрода в раствор.

Таким образом, общее уравнение переноса имеет следующую форму:

$$J = \sum_k J_k = \sum_k -\frac{C_k}{\mathcal{N}_A \zeta_k} \frac{\partial X}{\partial x} = \sum_k -\frac{C_k u_k}{|z_k| F} \frac{\partial X}{\partial x}, \quad (5.3a)$$

где

$$u_k = \frac{|z_k| F}{\mathcal{N}_A \zeta_k}. \quad (5.3b)$$

По определению  $u_k$  есть *электрическая подвижность*  $k$ -го вида частиц, т. е. приобретенная ими скорость под действием электрического поля единичной напряженности<sup>3</sup>.

*Примечание.* Иногда электрохимическую подвижность определяют как

$$\tilde{u}_k = \frac{u_k}{|z_k| F} = \frac{1}{\mathcal{N}_A \zeta_k}.$$

### 5.2.2. Общее уравнение Нернста – Планка<sup>4</sup>

Выше было показано, что диффузия и миграция вызываются соответственно градиентами химического потенциала ( $X = \mu$ ) и электростатического потенциала ( $X = \Phi$ ). Оба эти члена можно перегруппировать,

<sup>3</sup>Равенство электростатической силы и силы сопротивления, действующих на перемещающуюся под влиянием электрического поля частицу ( $X = \Phi$ ), приводит с использованием соотношения (5.2) к выражению для подвижности (5.3b).

<sup>4</sup>М. Planck (1858–1947) — немецкий физик (Нобелевский лауреат по физике, 1918 г.).

рассматривая их как интенсивные переменные электрохимического потенциала рассматриваемого вида частиц ( $X = \tilde{\mu}$ ).

Кроме того, при наличии движения из-за вынужденной конвекции, вызывающей движение всего состава жидкости со скоростью  $\mathbf{v}_f$ , уравнение (5.3) примет вид:

$$J = \sum_k -\frac{C_k u_k}{|z_k| F} \frac{\partial \tilde{\mu}_k}{\partial x} + \sum_k C_k \mathbf{v}_f. \quad (5.4)$$

Уравнение (5.4) является общим уравнением переноса и называется *уравнением Нернста – Планка*. Его можно представить в более ясной форме, используя выражение электрохимического потенциала (см. § 1.3) и значение коэффициента диффузии из модели Стокса – Эйнштейна<sup>5</sup>:

$$D_k = \frac{k_B T}{\zeta_k} = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_{\text{solv}}}, \quad (5.5)$$

где  $r_{\text{solv}}$  — радиус ионов,  $\eta$  — динамическая вязкость среды.

Из уравнений (5.36) и (5.5) получаем:

$$u_k = \frac{|z_k| F}{RT} D_k, \quad (5.6)$$

откуда подстановкой в соотношение (5.4) имеем:

$$J_k = -\frac{D_k C_k}{RT} \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial C_k} \frac{\partial C_k}{\partial x} + z_k F \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) + C_k \mathbf{v}_f. \quad (5.7)$$

Используя выражение для химического потенциала как функции активности (см. гл. 3) и соотношение между активностью и концентрацией ( $a_k = \gamma_k C_k$ ), получим:

$$\frac{\partial \mu_k}{\partial C_k} = \frac{RT}{C_k},$$

откуда окончательно имеем:

$$J_k = -D_k \frac{\partial C_k}{\partial x} - z_k F \frac{D_k C_k}{RT} \frac{\partial \Phi}{\partial x} + C_k \mathbf{v}_f \quad (5.8)$$

и

$$J = -\sum_k D_k \frac{\partial C_k}{\partial x} - \left( \frac{F}{RT} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) \sum_k z_k D_k C_k + \mathbf{v}_f \sum_k C_k. \quad (5.9)$$

Уравнение (5.9) содержит три слагаемых, каждое из которых соответствует трем способам переноса, указанным в § 5.1. Для слагаемого, описывающего диффузионный перенос, оказывается справедливым *первое уравнение Фика*<sup>6</sup>. Второе слагаемое характеризует поток, вызванный миграцией ионов под действием электрического поля в рассматриваемой

<sup>5</sup>G. Stokes (1819–1903) — ирландский физик; A. Einstein (1879–1955) — немецкий физик, эмигрировавший в США в 1933 г. (Нобелевский лауреат, 1921 г.).

<sup>6</sup>A. Fick (1829–1901) — немецкий физик и физиолог.

области. Наконец, третье слагаемое возникает только при наличии вынужденной конвекции, сообщающей всей жидкости скорость  $\mathbf{v}_f$ .

### 5.3. Миграция

#### 5.3.1. Выражение для закона Ома<sup>7</sup>

В предыдущем параграфе мы получили выражение для вклада миграции в поток частиц вида  $k$ , обозначаемый  $J_k^m$ :

$$J_k^m = - \left( \frac{F}{RT} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) z_k D_k C_k = \frac{F}{RT} z_k D_k C_k \mathbf{E}. \quad (5.10)$$

В уравнении (5.10)  $J_k^m$  — выражение молярного потока (моль · см<sup>-2</sup> · с<sup>-1</sup>), который пропорционален напряженности электрического поля  $\mathbf{E}$ . Знак коэффициента пропорциональности зависит от знака заряда частиц. Поток миграции происходит в направлении поля для катиона ( $z_k > 0$ ) и в обратном направлении для аниона ( $z_k < 0$ ).

Этот поток заряженных частиц (моль · см<sup>-2</sup> · с<sup>-1</sup>) может быть преобразован<sup>8</sup> в плотность тока  $j^m$  (А · см<sup>-2</sup>):

$$j^m = F \sum_k |z_k| J_k^m = F \sum_k \left[ \frac{|z_k| F D_k}{RT} \right] z_k C_k \mathbf{E}. \quad (5.11)$$

В выражении (5.11) член в скобках представляет собой подвижность  $u_k$   $k$ -го вида частиц (см. (5.6)). Таким образом, уравнение (5.11) есть не что иное, как выражение закона Ома:

$$|j^m| = F \sum_k |z_k| u_k C_k \mathbf{E} = \kappa \mathbf{E}, \quad (5.12)$$

где  $\kappa$  — удельная электрическая проводимость раствора.

Таким образом, мы получили выражение для удельной проводимости  $\kappa$  раствора как функцию подвижностей и концентраций имеющихся ионов:

$$\kappa = F \sum_k |z_k| u_k C_k = \sum_k \lambda_k C_k. \quad (5.13)$$

Мы вновь находим, что удельная проводимость раствора выражается как сумма эквивалентных ионных проводимостей  $\lambda_k$  заряженных частиц с учетом их концентраций (см. § 2.3).

**Примечание.** Определяют также удельную молярную проводимость  $\Lambda$  электролитического раствора концентрации  $C$  выражением:

<sup>7</sup>G. S. Ohm (1789–1854) — немецкий физик.

<sup>8</sup>С учетом того, что каждый вид частиц  $k$  несет  $|z_k|$  электронных зарядов и что число молей заряженных видов преобразовано в количество электричества в соответствии с законом Фарадея.

$$\Lambda = \frac{\kappa}{C} = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-, \quad (5.14)$$

где  $\lambda_+$  и  $\lambda_-$  — удельные ионные проводимости соответственно катионов и анионов электролита;  $\nu_+$  и  $\nu_-$  — индексы при катионе и анионе в формуле диссоциирующего вещества.

### 5.3.2. Числа переноса

Из предыдущего параграфа следует, что вклад каждого  $k$ -го вида ионов в перенос тока миграцией может быть оценен качественно с помощью безразмерного числа  $0 < t_k < 1$ , называемого *числом переноса* и определяемого как (см. гл. 2):

$$t_k = \frac{|j_k^m|}{|j^m|} = \frac{|z_k| u_k C_k}{\sum_k |z_k| u_k C_k}. \quad (5.15)$$

Уравнение (5.15) показывает, что при наличии нескольких электролитов с сильно отличающейся концентрацией перенос миграцией будет осуществляться главным образом наиболее концентрированным электролитом. Подвижности ионов в растворе являются обычно величинами одного порядка.

Рассмотрим бинарный электролит  $C^{z+}A^{z-}$ , подвергаемый электролизу между двумя электродами с одинаковой площадью  $A$ . При плотности тока  $j$  доля тока, перенесенного каждым  $k$ -м видом, равна  $t_k j A$ . Число молей  $k$ -го вида, мигрирующее за секунду, равно  $t_k j A / z_k F$ . Если эти частицы выделяются на электроде, расходуя  $n$  электронов на каждую, то израсходованное за секунду количество вещества составит  $|t_k j| A / n F$  молей. В то же время количество молей, поступающих на электрод миграцией, равно  $\pm j^m A / n F$ . Отсюда следует вывод, что в системе может быть достигнут установившийся режим, только если

$$\pm \frac{j^m}{n F} = \frac{t_k j}{z_k F}. \quad (5.16)$$

Знак «плюс» соответствует восстановлению, знак «минус» — окислению. Здесь  $j^m$  и  $j$  должны быть одного знака как для восстановления катиона, так и для окисления аниона.

Уравнение (5.16) показывает, что миграция сама по себе недостаточна для обеспечения электродного процесса в ходе электролиза соли<sup>9</sup> и что часть электроактивного вещества должна быть перенесена диффузией (вблизи электродов).

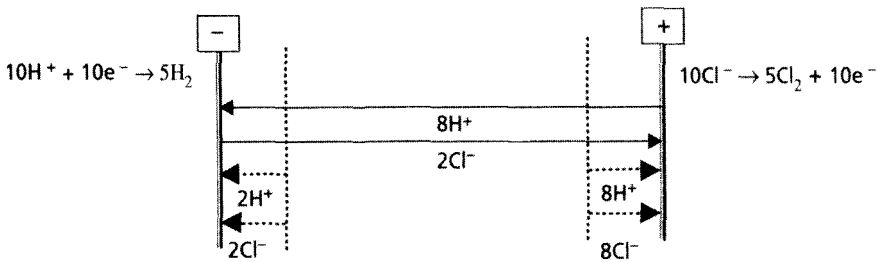
<sup>9</sup>За исключением случая, когда  $n = z_k$  и  $t_k = 1$ , который нереален, так как вклад противоиона электролита в ток миграции никогда не равен нулю.

Ток диффузии, соответствующий  $j^d$ , определяется как дополнение  $j^m$  до  $j$ , откуда

$$j^d = j - j^m = j \left( 1 \mp \frac{nt_k}{z_k} \right). \quad (5.17)$$

**Примечание.** Вышеприведенный подход, очевидно, предполагает, что числа переноса не изменяются при изменении концентрации вследствие реакций на электродах (иными словами, число переноса остается одинаковым во всем растворе). Это обычно справедливо при достаточно высокой концентрации электролита.

**Пример.** Рассмотрим электролиз  $\text{HCl}$  с двумя платиновыми электродами, учитывая числа переноса  $\text{H}_{\text{aq}}^+$  ( $t_+ = 0,8$ ) и  $\text{Cl}_{\text{aq}}^-$  ( $t_- = 0,2$ ). Получается, что 80 % общего тока на катод поступает за счет миграции  $\text{H}^+$ , а на диффузию  $\text{H}^+$  остается 20 %. В то же время на анод поступает за счет миграции  $\text{Cl}^-$  только 20 % полного тока, а 80 % — в результате диффузии (рис. 5.1).



**Рис. 5.1.** Доля миграции (стрелки со сплошными линиями) и диффузии (стрелки с пунктирными линиями) в потоке вещества при электролизе 10 моль  $\text{HCl}_{\text{aq}}$  ( $t_+ = 0,8$ ;  $t_- = 0,2$ )

### 5.3.3. Фоновый электролит

Уравнение (5.17) показывает, что доля диффузии в полном токе будет тем значительнее, чем меньшим будет число переноса данного вида частиц. Это число легко сделать небольшим для электроактивных частиц, добавив в раствор электролит, имеющий много более высокую концентрацию, но не участвующий в реакциях на электродах. В этом случае говорят о *фоновом электролите*. В этом случае вклад электроактивных частиц в общий миграционный ток будет ничтожным, если их концентрация примерно в 100 раз меньше концентрации фонового электролита. Действительно, в этом случае для электроактивного вида  $k_{el}$  по отношению



к иону  $k$  фонового электролита имеем

$$C_{k_{el}} \gg C_k \Rightarrow t_{k_{el}} \ll 1 \Rightarrow j_{k_{el}}^d \approx j.$$

Использование фонового электролита в электрохимии очень распространено, так как это дает многие преимущества:

- устраняет вклад электроактивных частиц в ток миграции, что упрощает соотношения между током и концентрацией (см. § 5.4);
- повышает удельную проводимость раствора, что приводит к уменьшению падения напряжения и позволяет, таким образом, лучше контролировать потенциал рабочего электрода в экспериментах с трех-электродной схемой;
- фиксирует ионную силу раствора на высоком уровне, что ограничивает емкостные явления в очень тонком слое вблизи поверхности раздела металл|раствор.

*Примечание.* Наиболее часто в качестве фоновых электролитов применяют соли щелочных металлов в водных растворах ( $KNO_3$ ,  $KCl$ ,  $LiClO_4$ ), и соли алкиламмония ( $Bu_4NClO_4$ ,  $Et_4NClO_4$ ,  $Bu_4NBF_4$ ), в органических растворителях (см. отступление 7.1).

## 5.4. Диффузия

Здесь мы рассмотрим ситуацию, когда раствор содержит фоновый электролит в такой концентрации, что доля электроактивных частиц  $k_{el}$  в миграционном токе пренебрежимо мала. Уравнение (5.4) тогда записывается как

$$J = \sum_{k_{el}} J = - \sum_{k_{el}} D_k \frac{\partial C_k}{\partial x} + \mathbf{v}_f \sum_k C_k. \quad (5.18)$$

Кроме того, для каждого типа частиц можно записать уравнение сохранения вещества<sup>10</sup>, которое в случае одномерной задачи выражается уравнением:

$$\frac{\partial J_k}{\partial x} = - \frac{\partial C_k}{\partial t}. \quad (5.19)$$

Упростим это выражение для случае окислителя  $O$  при наличии только одного электроактивного вида. Два члена уравнения переноса (5.18) соответствуют диффузии электроактивных частиц окислителя  $O$ , находящихся в непосредственной близости от электрода, и конвекции — движе-

<sup>10</sup>Это уравнение показывает, что изменение концентрации за время  $dt$  равно изменению потока в пространстве (см. § 10.1). Это предполагает, что только явления переноса (здесь — диффузии) ответственны за локальное изменение концентрации (но не химический процесс).

нию всего раствора, за исключением слоя, непосредственно прилегающего к поверхности раздела.

**Примечание.** Действительно, как показано в гидродинамике, всегда существует пограничный слой жидкости вблизи стенки, который конвекция преодолеть не может. Внутри этого слоя перенос снижается до чисто диффузионного.

Затем можно переформулировать задачу, рассматривая конвекцию в соответствии с уравнением Фика, задавая для диффузии электроактивных частиц окислителя  $O$  вблизи поверхности раздела граничные условия в форме:

$$C_O(x \geq \delta) = C_O^S,$$

где  $C_O^S$  — концентрация окислителя  $O$  в растворе;  $\delta$  — характеристическая длина, называемая **толщиной диффузионного слоя** (или слоя Нернста). Эта длина напрямую зависит от гидродинамических условий, связанных с конвективными составляющими: скорости потока, вязкости раствора, а также коэффициента диффузии рассматриваемых частиц.

Таким образом, мы можем получить выражение для полного потока  $J_O$  окислителя  $O$  и его концентрации  $C_O$  как функции расстояния  $x$  до электрода и времени  $t$ , решая уравнения Фика:

$$J_O(x, t) = -D_O \frac{\partial C_O(x, t)}{\partial x}; \quad (5.20)$$

$$\frac{\partial J_O}{\partial x} = -\frac{\partial C_O}{\partial x}. \quad (5.21)$$

Из уравнений (5.20) и (5.21) получим:

$$\frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2} = D_O \frac{\partial C_O}{\partial t}, \quad (5.22)$$

то, что соответствует следующим начальным и граничным условиям<sup>11</sup>:

$$\begin{aligned} C_O(t = 0, x) &= C_O^S; \\ C_O(t, x = 0) &= C_O^{el}(e); \\ C_O(t, x \geq \delta) &= C_O^S. \end{aligned} \quad (5.23)$$

**Примечание.** Эти условия соответствуют скачку концентрации на электроде, который обычно возникает при наложении скачка потенциала (см. § 10.4, хроноамперометрия).

<sup>11</sup>Концентрация окислителя  $O$  на электроде является функцией приложенного к электроду потенциала, который может, например, выводиться из уравнения Нернста, если поверхность раздела находится в электрохимическом равновесии.

### 5.4.1. Установившийся режим

Когда конвекция достаточна для обеспечения непрерывного обновления раствора вблизи электрода (на расстояниях больше  $\delta$ ), возможно достижение установившегося режима, при котором устанавливается баланс между расходом реагента на электроде вследствие электрохимической реакции и его доставкой к поверхности конвекцией. При этих условиях:

$$\frac{\partial J_O}{\partial x} = -\frac{\partial C_O}{\partial t}. \quad (5.24)$$

Тогда поток  $J_O$  постоянен во всей зоне, где имеется градиент концентрации, т.е.  $0 < x < \delta$ . Из первого закона Фика (5.20) следует, что концентрация окислителя  $O$  меняется таким же образом, а учитывая граничные условия задачи (5.23), получим:

$$C_O(x) = C_O^{\text{el}} + (C_O^{\text{S}} - C_O^{\text{el}}) \frac{x}{\delta} \quad (0 \leq x \leq \delta). \quad (5.25)$$

Отсюда выводится также выражение потока окислителя  $O$  к электроду ( $x = 0$ ):

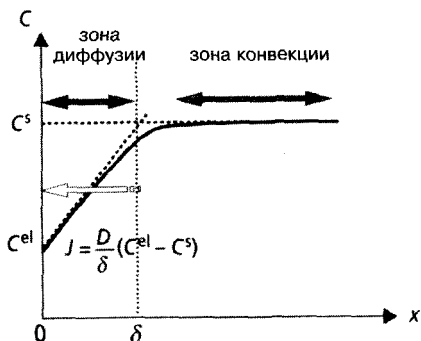
$$J_O^{\text{el}} = J_O(x = 0) = -\frac{D_O}{\delta} (C_O^{\text{S}} - C_O^{\text{el}}) = -m_O (C_O^{\text{S}} - C_O^{\text{el}}). \quad (5.26)$$

Уравнение (5.26) показывает, что поток окислителя  $O$  к электроду пропорционален разности концентраций  $O$  между поверхностью раздела и средой растворителя с коэффициентом пропорциональности  $m_O$ , который по размерности является константой скорости. Речь идет о *скорости диффузии* окислителя. Таким образом, в условиях установившейся диффузии поток к электроду максимален, когда значения потенциала на поверхности раздела таковы, что  $C_O^{\text{el}} = 0$  (реагент мгновенно расходуется на электроде). Тогда этот максимальный поток прямо пропорционален концентрации электроактивных частиц в растворе. Он называется *предельным потоком* и обозначается  $J^{\text{l}}$ . Согласно уравнению (5.26) можно определить предельные потоки — анодный  $J^{\text{l},a}$  и катодный  $J^{\text{l},c}$  как

$$\begin{aligned} J^{\text{l},a} &= m_{\text{R}} C_{\text{R}}^{\text{S}}; \\ J^{\text{l},c} &= -m_{\text{O}} C_{\text{O}}^{\text{S}}. \end{aligned} \quad (5.27)$$

На рис. 5.2 представлен типичный график концентрации при диффузии в установившемся режиме: градиент концентрации постоянен и локализован в слое постоянной толщины  $\delta$ , называемом, как было сказано, *диффузионным слоем* или *слоем Нернста*. Уравнение (5.27) соответствует асимптоте, представленной пунктирной линией на рис. 5.2. При приближении к электроду профиль концентрации остается горизонтальным лишь до тех пор, пока конвекция обеспечивает обновление частиц, израсходованных на электроде. Пересечение двух асимптот определяет значение  $\delta$ .

**Рис. 5.2.** График концентрации электроактивных частиц, реагирующих на электроде, как функция расстояния от электрода в режиме установившейся диффузии (диффузия + конвекция). Светлая стрелка указывает направление потока



В обычных условиях эксперимента (водный раствор, ламинарный гидродинамический режим, наличие электроактивных частиц в растворе и т. д.) порядок толщины диффузионного слоя  $\delta$  составляет от нескольких микрон до нескольких десятков микрон.

**Примечание.** Эту толщину не следует путать с толщиной двойного электрического слоя (см. гл. 3), порядок которой составляет несколько нанометров.

### 5.4.2. Переходный режим

В отсутствие конвекции или при очень слабом перемешивании установившегося режима достичь не удастся за все время протекания электрохимической реакции. Решение уравнений Фика (5.20), (5.21) с начальными и граничными условиями (5.23), соответствующими задаче плоской линейной полубесконечной диффузии, более сложно и требует применения преобразования Лапласа<sup>12</sup>. Мы не приводим деталей математического решения<sup>13</sup>, а даем только результат для профиля концентрации  $C_O(x, t)$ :

$$C_O(x, t) = (C_O^S - C_O^{el}) \operatorname{erf} \left[ \frac{x}{2\sqrt{D_O t}} \right] + C_O^{el}, \quad (5.28)$$

где  $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-y^2} dy$  (функция ошибок). Этот график, соответствующей концентрации  $C_O$ , представлен на рис. 5.3. Он показывает постепенное уменьшение концентрации реагента вблизи поверхности раздела. Градиент концентрации, вызванный расходом окислителя O на электроде, в этом случае наблюдается в слое не постоянной толщины, а возрастающей со временем. Отсюда следует, что, если концентрация на электроде

<sup>12</sup>P. S. de Laplace (1749–1827) — французский математик и физик.

<sup>13</sup>Изложение этого решения дано в гл. 10. Оно позволяет для диффузионного режима установить зависимость тока от времени (хроноамперометрия), которая должна наблюдаться экспериментально.

поддерживается постоянной, поток окислителя  $O$  на электрод со временем уменьшается согласно уравнению

$$J_O(0, t) = (C_O^S - C_O^{el}) \sqrt{\frac{D_O}{\pi t}}. \quad (5.29)$$

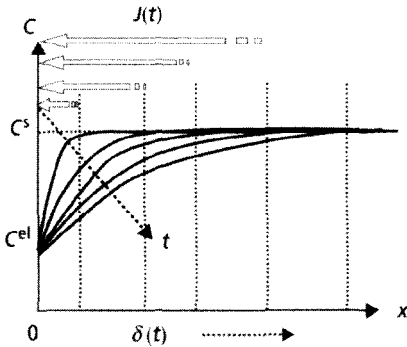


Рис. 5.3. Зависимость концентрации электроактивных частиц от расстояния до электрода в режиме неустановившейся диффузии

**Примечание.** Согласно уравнению (5.29) при  $t = 0$  поток равен бесконечности, что, разумеется, в эксперименте не наблюдается (§ 10.4).

### Отступление 5.1. Сферическая диффузия

Развитые в этой главе представления относятся к плоской диффузии. Речь идет о модели, наиболее подходящей для описания поверхности раздела между электродом в виде металлического диска радиусом  $r_0$  порядка миллиметра и электролитом, объем которого составляет несколько миллилитров. При уменьшении размера электрода плоская модель становится неприменимой, и электрод должен рассматриваться как точечный. Тогда зона поверхности раздела приобретает радиальную симметрию, и переменной становится расстояние  $r$  от рассматриваемой точки до центра электрода. В этих условиях выражение второго уравнения Фика приобретает дополнительное слагаемое:

$$D \left[ \frac{\partial^2 C_O(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_O(r, t)}{\partial r} \right] = - \frac{\partial C_O(r, t)}{\partial t}. \quad (5.30)$$

Решение уравнения (5.30) при тех же начальных и граничных условиях, что и в предыдущем случае (с заменой  $x = 0$  на  $r = r_0$ ), дает тогда следующее выражение для потока  $J_O$  окислителя  $O$  к электроду:

$$J_O(0, t) = D(C_O^S - C_O^{el}) \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} + \frac{1}{r_0} \right]. \quad (5.31)$$

Это уравнение показывает, что при большом радиусе электрода (или при достаточно малой длительности эксперимента) мы получаем такое же

выражение, как и в случае плоской полубесконечной диффузии (5.29). С точностью до 10 % это справедливо при  $t < 0,01r_0^2/\pi D \approx 3$  с для электрода радиусом 1 мм.

При малом радиусе электрода (или при продолжительном эксперименте) поток быстро стремится к постоянной величине. Таким образом, использование электродов микронных размеров (ультрамикроэлектроды) позволяет работать в режиме стационарной диффузии даже в отсутствие вынужденной конвекции. Кроме того, поскольку ток пропорционален потоку к электроду и его поверхности, его значение будет тем меньше, чем меньше электрод. Таким образом, представляет интерес использовать субмикронные размеры электродов для минимизации омического падения напряжения и в случае применения растворителей с малой диэлектрической постоянной (плохо проводящих электрический ток).

Сопоставление уравнений (5.29) и (5.26) приводит к выражению для толщины диффузионного слоя в нестационарном режиме:

$$\delta = \sqrt{\pi Dt},$$

которое показывает, что толщина диффузионного слоя со временем увеличивается. Важным следствием этого является то, что длительность электрохимической реакции (обычно зависящая от экспериментатора) является параметром, непосредственно влияющим на поведение системы в режиме чистой диффузии. Действительно, чем продолжительнее эксперимент, тем больше в сторону раствора распространяется зона пространства, затронутая изменениями концентрации, вызванными реакцией на электроде. Следовательно, если мы не хотим существенно изменить концентрации находящихся в растворе электроактивных частиц (условие микроэлектролиза), то длительность процесса должна быть малой (не более нескольких секунд). Напротив, для значительного изменения этих концентраций (условия макроэлектролиза) длительность эксперимента должна быть намного большей (несколько десятков минут).

## Литература

- BARD A. J., FAULKNER L. R. — *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*. 2<sup>nd</sup> ed. Wiley, 2000, chap. 1, 2, 4.
- BRETT C. M. A., BRETT M. O. — *Electrochemistry: principles, methods and applications*. Oxford, 1993, chap. 5.
- FISHER A. C. — *Electrode Dynamics*. Oxford Chemistry Primers, 1996, chap. 2.

## ГЛАВА 6

# СТАЦИОНАРНЫЕ КРИВЫЕ ПЛОТНОСТЬ ТОКА — ПОТЕНЦИАЛ

После рассмотрения вопросов термодинамики, кинетики и переноса вещества, связанных с электрохимическими процессами, в данной главе мы рассмотрим взаимное влияние этих явлений на общую кинетику реакции. Мы рассмотрим также некоторые предельные случаи, в которых скорость реакции определяется либо переносом вещества (обратимые системы), либо переносом заряда через границу раздела (квазиобратимые или необратимые системы). Для каждого предельного случая мы покажем, как можно простым способом получить математические выражения для вольт-амперных характеристик и характерные формы соответствующих им кривых.

### 6.1. Роль переноса вещества в общей кинетике электрохимической реакции

#### 6.1.1. Качественный аспект

При прохождении простой электрохимической реакции  $\nu_{\text{O}}\text{O} + ne^- \rightleftharpoons \nu_{\text{R}}\text{R}$  в действительности происходят два явления, имеющие различные скорости:

- *перенос заряда* через границу раздела (собственно электронный обмен), характеристики которого описаны в гл. 4;
- *перенос вещества*<sup>1</sup> (массоперенос), который позволяет подавать реагенты к электроду и отводить продукты реакции от электрода (см. гл. 5).

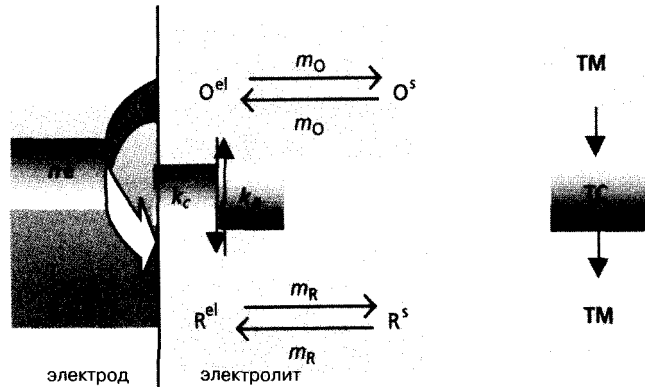
Эти два явления происходят последовательно в ходе электрохимической реакции, как это показано на рис. 6.1. Таким образом, имеет место двухстадийный процесс, в котором оба явления априори имеют различные

---

<sup>1</sup>Перенос вещества — пространственный процесс массопереноса путем диффузии, миграции, конвекции. Можно обобщить используемое приближение на случай явлений, протекающих во времени (например, разложения или накопления вещества на электроде).

константы скорости, которые мы обозначим как  $m$  — для переноса вещества (массопереноса) и  $k$  — для переноса заряда<sup>2</sup>.

**Рис. 6.1.** Роль явлений массопереноса и переноса заряда в общей электрохимической реакции



Чтобы изучить данный предмет в наиболее простых и распространенных экспериментальных условиях, в этой главе мы будем рассматривать только стационарный случай. Предположим, что массоперенос происходит в установившемся режиме (см. подпараграф) 5.4.1, и тогда скорости обоих процессов переноса одинаковы. Потoki каждого вида частиц, участвующих в электрохимической реакции ( $O$ ,  $R$ ,  $e^-$ ), одинаковы<sup>3</sup>. Величина этого общего потока, т. е. скорость общей реакции, будет, естественно, обусловлена наиболее медленно протекающим процессом. Этот последний процесс и будет представлять собой стадию, скорость которой ограничивает (лимитирует) общую скорость реакции. Таким образом, мы приходим к разграничению двух предельных случаев.

1. Лимитирующее кинетическое явление — это *перенос вещества* при любом значении потенциала электрода. В этом случае говорят об *обратимой* (или *быстрой*) системе.
2. Лимитирующее кинетическое явление — это *перенос заряда* при любом значении потенциала электрода. Тогда говорят о *необратимой* (или *медленной*) системе.

**Примечание.** Понятие «обратимый» здесь принято в химическом, а не в термодинамическом смысле. Перенос вещества становится лимитирующим при очень быстром переносе заряда через границу

<sup>2</sup> Для константы скорости массопередачи (диффузии) встречается также обозначение  $k_d$ .

<sup>3</sup> Можно провести аналогию с электрической цепью, в которой составляющие элементы включены последовательно. Общий поток заряда (т. е. ток) через каждый элемент один и тот же.



раздела, и это может рассматриваться как равновесие, существующее в любой момент.

Естественно, существуют промежуточные ситуации, особенно такие, в которых происходит переход от первого предельного случая ко второму при изменении приложенного к электроду потенциала. В этом случае говорят о *квазиобратимой (смешанной) системе*. Каждый из этих случаев будет последовательно рассмотрен в § 6.2 и § 6.4, в частности с точки зрения свойств соответствующих вольт-амперных характеристик  $i(E)$ , которые мы в дальнейшем будем называть *поляризационными кривыми* в соответствии с традицией.

### 6.1.2. Количественный аспект

В гл. 3–5 были получены основные уравнения, устанавливающие общее соотношение между потоком зарядов через границу раздела (или током) и потенциалом электрода. Таким образом, учитывая условия установившегося режима, приводящего к равенству потоков при переносе как вещества, так и заряда, можно записать:

$$J = m_O([O]^{el} - [O]^s) = k_a[R]^{el} - k_c[O]^{el} = -m_R([R]^{el} - [R]^s). \quad (6.1)$$

В уравнении (6.1) первое и третье равенства являются выражениями потока вещества  $J_O$  для O и  $J_R$  для R, установленными в подпараграфе 5.4.1. Напомним, что потоки окислителя O и восстановителя R имеют противоположные знаки, так как одно из этих веществ потребляется (расходуется) на электроде, а другое образуется.

Центральное равенство в уравнении (6.1) представляет собой выражение для электронного потока через границу раздела  $J = i/nFA$ , полученное в подпараграфе 4.2.3

*Примечание.* Этот поток условно считается положительным при пересечении электронами поверхности раздела в направлении электролит → электрод (анодное направление).

Введение предельных анодного  $J^{\ell,a}$  и катодного  $J^{\ell,c}$  потоков позволяет получить выражения для концентраций O и R на электроде:

$$[O]^{el} = \frac{J - J^{\ell,c}}{m_O}; \quad [R]^{el} = \frac{J^{\ell,a} - J}{m_R}, \quad (6.2)$$

откуда с учетом (6.1) получается следующее выражение:

$$J = \frac{\frac{k_a}{m_R} J^{\ell,a} + \frac{k_c}{m_O} J^{\ell,c}}{1 + \frac{k_a}{m_R} + \frac{k_c}{m_O}}. \quad (6.3)$$

Часто уравнение (6.3) можно упростить, если O и R находятся в одной и той же фазе (электролите); при<sup>4</sup>  $m_O = m_R = m$ :

$$J = \frac{k_a J^{\ell,a} + k_c J^{\ell,c}}{k_a + k_c + m} \quad (6.4)$$

Таким образом, мы получили простое выражение для общего потока электрохимической реакции как функции констант скорости стадий переноса вещества ( $m$ ) и заряда ( $k$ ). Заметим, что при  $m$  явно меньше, чем  $(k_a + k_c)$ , т. е. при лимитирующей стадии массопереноса (1-й предельный случай), общий поток зависит в основном от этой стадии. Действительно, если  $k_a$  и  $k_c$  являются величинами одного и того же порядка (т. е. при  $E \approx E^\circ$ ), то порядок общего потока составит полусумму предельных потоков. Когда потенциал электрода удаляется от стандартного, в уравнении Батлера–Фольмера одна из констант скорости становится намного больше другой (см. рис. 4.5), а уравнение (6.4) показывает, что поток тогда быстро стремится к предельной величине, соответствующей смыслу реакции ( $J^{\ell,a}$ , если  $E > E^\circ$ ,  $J^{\ell,c}$ , если  $E < E^\circ$ ). Каким бы ни был потенциал электрода, общий поток не зависит от констант скорости переноса заряда, а зависит только от предельных анодного и катодного потоков, т. е. от константы скорости  $m$ .

Напротив, когда  $m$  явно больше, чем  $(k_a + k_c)$ , т. е. когда перенос заряда является лимитирующей стадией (предельный случай 2), уравнение (6.4) упрощается, принимая вид:

$$J \approx \frac{k_a J^{\ell,a} + k_c J^{\ell,c}}{m} \approx k_a [R]^s - k_c [O]^s \quad (6.5)$$

Это не что иное, как уравнение Батлера–Фольмера (см. уравнение (4.9)) при

$$[R]^{el} \approx [R]^s; \quad [O]^{el} \approx [O]^s.$$

Таким образом, здесь полный поток зависит только от констант скорости переноса заряда  $k_a$  и  $k_c$ .

**Примечание.** Когда в растворе присутствует только окислитель (или восстановитель), уравнение (6.4) упрощается до выражений:

$$J = \frac{k_c J^{\ell,c}}{m + k_c} \quad (\text{только O})$$

или

$$J = \frac{k_a J^{\ell,a}}{m + k_a} \quad (\text{только R}),$$

<sup>4</sup>Эта аппроксимация правильна, если коэффициенты диффузии окислителя O и восстановителя R близки в силу того, что эти частицы имеют близкие гидродинамические радиусы.

что можно переписать в форме

$$-\frac{1}{J} = \frac{1}{k_c[\text{O}]^s} + \frac{1}{m[\text{O}]^s} \quad (\text{только O})$$

или

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{k_a[\text{R}]^s} + \frac{1}{m[\text{R}]^s} \quad (\text{только R}). \quad (6.6)$$

В каждом из уравнений (6.6) первый член суммы соответствует переносу заряда, а второй — массопереносу. Предельные случаи 1 и 2 становятся очевидными при сопоставлении порядка величин  $m$  и  $k$ , и сразу становится ясным, что наиболее медленный процесс (самый маленький поток) сообщает свою скорость всему процессу.

### 6.1.3. Системы обратимые, квазиобратимые и необратимые

В ходе электрохимической реакции часто наблюдается конкуренция двух процессов: переноса заряда и массопереноса, причем *самый медленный из них определяет скорость всего процесса в целом*. Предыдущий параграф показал, что можно диагностировать лимитирующую стадию процесса, просто сравнивая порядки величин констант скорости процессов переноса вещества и заряда. Ограничимся следующими предельными случаями:

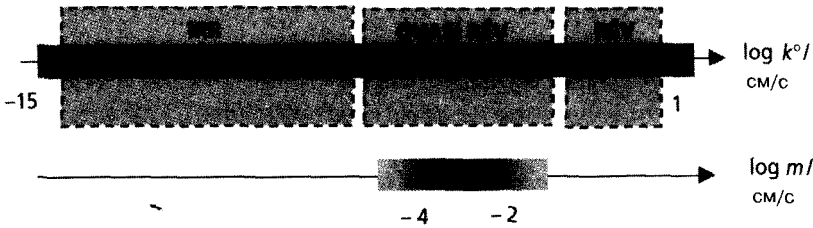
- $k \gg m$ : система обратима (быстрая);
- $k \ll m$ : система необратима (медленная);
- $k = m$ : система квазиобратима (смешанная).

Порядки величин этих двух типов констант в эксперименте меняются в очень широком диапазоне. В гл. 4 было отмечено, что стандартные константы скорости переноса заряда ( $k^\circ$ ) могут меняться более чем на 15 порядков. *Напротив*, константы скорости массопереноса частиц в растворе могут меняться только в пределах двух порядков.

**Примечание.** В подпараграфм 5.4.1ы показали, что  $m = D/\delta$ . Таким образом, коэффициенты диффузии в растворе близки (порядка  $10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ), а толщина диффузионного слоя обычно не меняется более чем на два порядка (1–100 мкм), если мы хотим поддерживать установившийся режим в течение эксперимента в условиях ламинарного потока.

Схема на рис. 6.2 показывает предельные ситуации обратимых, квазиобратимых и необратимых систем. Однако следует помнить, что константа скорости  $k$  переноса заряда меняется с изменением потенциала

электрода. Поскольку всегда  $k > k^\circ$  (см. подпараграф 4.3.2), то потенциал не влияет на поведение обратимых систем. Для систем квазиобратимых и слабо необратимых можно изменить их поведение, меняя значение потенциала электрода. Тогда система может перейти из области необратимости (ограниченный переносом заряда полный поток) вблизи стандартного потенциала к области обратимости (ограниченный массопереносом полный поток) при удалении от стандартного потенциала. Сильно необратимые системы не могут менять свое поведение, так как значения потенциала, при которых это могло бы произойти, экспериментально недостижимы.



**Рис. 6.2.** Сравнительные диапазоны изменения констант скорости переноса заряда ( $k^\circ$ ) и вещества ( $m$ ) в обычных условиях эксперимента и случаях, соответствующих процессам: обратимым (REV), квазиобратимым (QUASI REV) и необратимым (IRR)

Отметим эмпирический характер определения режимов «обратимый», «квазиобратимый», «необратимый», поскольку он сильно зависит от условий эксперимента. В определенных условиях, например, при переходных режимах или очень малых временах, можно наблюдать замедленный перенос заряда в системах, описываемых обычно как обратимые.

## 6.2. Обратимые системы

### 6.2.1. Уравнение кривой $i(E)$

Уравнение поляризационной кривой (вольт-амперной характеристики) обратимой системы можно получить очень просто, исходя из следующих соображений: если константы скорости  $k_a$  и  $k_c$  достаточно велики, что является необходимым условием достижения устойчивого «обратимого» режима, то поверхность раздела электрод|электролит в любой момент находится в равновесии и соответствует уравнению Нернста<sup>5</sup>.

<sup>5</sup>Это рассуждение идентично используемым при рассмотрении гомогенных химических равновесий, когда и прямая и обратная реакции являются быстрыми. Тогда непосредственно применим подход Гильдберга и Вааге.

Каким бы ни был потенциал электрода, справедливо соотношение:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]^{el}}{[R]^{el}}. \quad (6.7)$$

**Примечание.** Это соотношение может быть просто получено из кинетического уравнения Батлера — Фольмера (4.13), если считать  $k^\circ$  достаточно большим, чтобы принять член в скобках равным нулю. С другой стороны, если обмен  $n$  электронов происходит очень быстро, то сочетание условий равновесия для каждого одноэлектронного этапа механизма приводит к уравнению (6.7).

Из уравнений (6.2) и (6.7) непосредственно получается следующее выражение:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{m_R}{m_O} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{J - J^{\ell,c}}{J^{\ell,a} - J}. \quad (6.8)$$

Преобразуя поток частиц в поток заряда ( $i = \pm nFAJ$ ), получаем уравнение кривой  $i(E)$ :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{m_R}{m_O} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i - i^{\ell,c}}{i^{\ell,a} - i} \quad (6.9)$$

и с учетом следующих выражений для предельных анодного  $i^{\ell,a}$  и катодного  $i^{\ell,c}$  токов имеем:

$$\begin{aligned} i^{\ell,a} &= nFAm_R [R]^s; \\ i^{\ell,c} &= -nFAm_O [O]^s. \end{aligned} \quad (6.10)$$

**Примечание 1.** Из уравнения (6.9) можно также получить другой вид уравнения кривой  $i(E)$ :

$$i = \frac{i^{\ell,a}}{1 + e^{+\xi}} + \frac{i^{\ell,c}}{1 + e^{-\xi}}, \quad (6.11)$$

где  $\xi = \frac{-nF}{RT}(E - E^\circ) + \ln \frac{m_R}{m_O}$ .

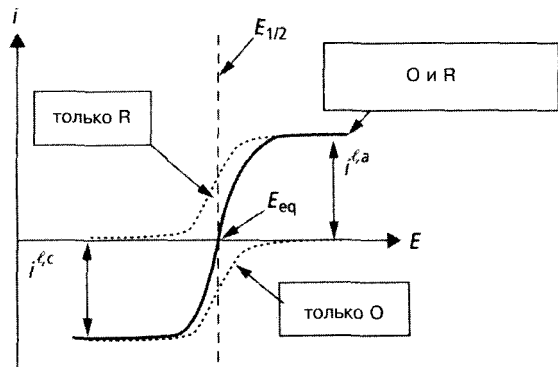
Уравнение (6.11) показывает, что ток быстро стремится к предельной величине, когда потенциал электрода удаляется от стандартной величины ( $\xi \gg 1$ ).

**Примечание 2.** Исходя из уравнения (6.9), легко получить уравнение кривой, когда в растворе имеется только  $O$  (соответственно  $R$ ), полагая  $i^{\ell,a} = 0$  (соответственно  $i^{\ell,c} = 0$ ).

6.2.2. Свойства кривой  $i(E)$ 

Уравнения (6.9) и (6.10) показывают, что кривая  $i(E)$  имеет вид *восходящей волны с двумя ступеньками* (рис. 6.3). Одна ступенька соответствует анодной диффузии, где ток пропорционален концентрации частиц R в растворе, а другая — катодной диффузии с током, пропорциональным концентрации O в растворе. Важно подчеркнуть, что существует диапазон потенциалов, в котором скорость электронного переноса проявляется в обоих направлениях (анодном и катодном). Это явление проявляется в локализации анодной (только R) и катодной (только O) ветвей кривой  $i(E)$  в одной и той же области потенциалов.

**Рис. 6.3.** Кривая  $i(E)$  для обратимой системы, в растворе находятся O и R (сплошная линия); в растворе находятся только O или только R (пунктирная линия)



Положение кривой на оси потенциалов может быть помечено параметром  $E_{1/2}$ , называемым *потенциалом полуволны*. По определению речь идет о потенциале, при котором ток равен половине предельной величины<sup>6</sup>. Из выражения (6.9) получим:

$$E_{1/2} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{m_R}{m_O}. \quad (6.12)$$

При измерениях, когда константы скорости переноса  $m_R$  и  $m_O$  в растворе обычно близки, очевидно, что потенциал полуволны мало отличается от стандартного. Кроме того, для *обратимой системы этот потенциал полуволны является единым*, присутствует ли только окислитель или только восстановитель, или оба они находятся в растворе одновременно.

Когда и O, и R находятся в растворе, то можно определить равновесный потенциал  $E_{eq}$  системы. По определению, речь идет о потенциале, при котором полный ток становится равным нулю. Обращаясь к уравнению (6.9), получим соответствующее выражение для  $E_{eq}$  согласно уравнению

<sup>6</sup>  $E = E_{1/2}$  для  $i = (i^{l,a} + i^{l,c})/2$  в случае наличия и O, и R.

Нернста:

$$E_{\text{eq}} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]^s}{[R]^s}. \quad (6.13)$$

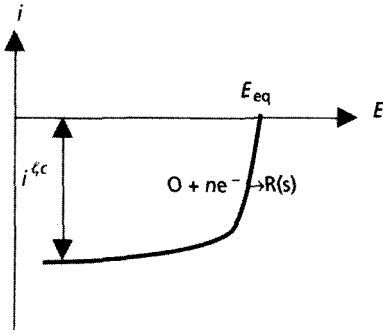


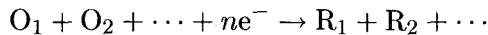
Рис. 6.4. Кривая  $i(E)$  при нерастворимом восстановителе R

Когда в растворе одновременно находятся и R, и O, равновесный потенциал системы мало отличается от стандартного потенциала, хотя он и зависит от относительных значений  $[O]^s$  и  $[R]^s$ .

**Примечание 1.** Когда R нерастворим (например, если R является материалом электрода), катодная ветвь кривой  $i(E)$  имеет вид, приведенный на рис. 6.4. Здесь  $E_{\text{eq}} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln [O]^s$ . В этом особом случае кривая  $i(E)$  не отклоняется от обычного вида.

**Примечание 2.** Если имеется несколько типов электроактивных частиц, важно различать два случая.

1. Частицы участвуют в одной и той же электрохимической реакции:



В этом случае кривая  $i(E)$  содержит только одну ступеньку, и предельный ток соответствует наиболее медленно диффундирующему реагенту. Если все реагенты находятся в растворе, то обычно имеется тип частиц с наименьшей концентрацией, который и ограничивает ток. Таким образом, высота волны будет пропорциональна концентрации этого типа частиц.

2. Частицы участвуют в различных электрохимических реакциях:



В этом случае будет наблюдаться столько волн, сколько имеется типов электроактивных частиц при условии, что потенциалы полуволн достаточно различаются.

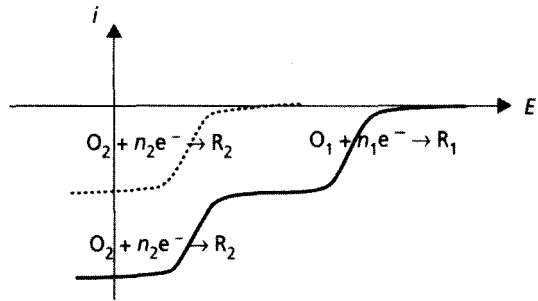
### Отступление 6.1. Критерии обратимости

Путем анализа кривой  $i(E)$  можно диагностировать обратимость электрохимической системы. С качественной точки зрения наличие ненулевого наклона кривой к оси потенциалов является критерием скорости электронного переноса. В соответствии с уравнением Батлера – Фольмера

вблизи стандартного потенциала (практически немного отличного от равновесного) скорость электронного переноса достаточна для прохождения тока в двух направлениях — анодном и катодном. Суммарный ток равен нулю только при равновесном потенциале вследствие взаимной компенсации анодного и катодного токов, но отличен от нуля при всех остальных значениях потенциала. Полный ток быстро стремится к предельному значению, так как полная скорость определяется переносом вещества.

С количественной точки зрения наклон кривой к оси потенциалов представляет собой критерий обратимости системы. Его теоретическое значение составляет  $59/n$  мВ при  $25^\circ\text{C}$  и его можно легко получить линеаризацией кривой  $i(E)$ , т. е. начертив функцию  $\lg[(i - i^{\ell,c})/(i^{\ell,a} - i)]$  в зависимости от  $E$ . Другим критерием является ширина кривой  $i(E)$ . Расчет показывает, что теоретически кривая имеет ширину  $240/n$  мВ между предельными токами, точнее, между токами, отличающимися от предельных на 1 % (т. е. между  $0,99i^{\ell,a}$  и  $0,99i^{\ell,c}$ ).

Рис. 6.5. Кривая  $i(E)$  для случая, когда два типа частиц участвуют в различных электрохимических реакциях



## 6.3. Системы без ограничений по массопереносу

### 6.3.1. Уравнение кривой $i(E)$

В некоторых случаях перенос вещества не влияет на кинетику электрохимической реакции либо из-за чрезвычайно медленного переноса заряда (системы сильно необратимые), либо из-за невозможности ограничения переноса вещества (реакция, в которой участвует растворитель или материал электрода). Тогда следует вернуться к гл. 4, т. е. к случаю, когда зависимость тока от потенциала электрода получается прямо из уравне-

<sup>7</sup>При таком представлении точка пересечения с осью потенциалов сразу дает значение потенциала полувольты.



ния Батлера – Фольмера<sup>8</sup>:

$$i = F A k^{\circ} \left( [R]_{el} \exp \left( (1 - \alpha) \frac{F}{RT} (E - E^{\circ}) \right) - [O]_{el} \exp \left( -\alpha \frac{F}{RT} (E - E^{\circ}) \right) \right). \quad (4.13)$$

Уравнение (4.13) может быть записано иначе путем введения равновесного потенциала пары O/R, определяемого по уравнению (6.13) вместо стандартного потенциала. Подставляя соотношение (6.13) в (4.13) и учитывая, что теперь не следует различать концентрации в растворе и на электроде (нет ограничений по переносу материи), получим:

$$i = n F A k^{\circ} [O]^{1-\alpha} [R]^{\alpha} \times \left[ \exp \left( (1 - \alpha) \frac{F}{RT} (E - E_{eq}) \right) - \exp \left( -\alpha \frac{F}{RT} (E - E_{eq}) \right) \right], \quad (6.14)$$

или

$$i = i^{\circ} \left[ \exp \left( (1 - \alpha) \frac{F}{RT} \eta \right) - \exp \left( -\alpha \frac{F}{RT} \eta \right) \right], \quad (6.15)$$

полагая:  $\eta = E - E_{eq}$  и  $i^{\circ} = n F A k^{\circ} [O]^{1-\alpha} [R]^{\alpha}$ .

Уравнение (6.15) также называется уравнением Батлера – Фольмера. Оно выражает экспоненциальное изменение тока при изменении потенциала электрода по отношению к равновесному значению. Этот сдвиг называется *перенапряжением*. Оно означает дополнительную энергию, которую следует внести в систему для компенсации медленного переноса заряда, чтобы получить заданное значение тока.

**Примечание.** С другой стороны, изменение потенциала электрода по отношению к его равновесной величине, вызванное протекающим током, называется *поляризацией*. Она невелика для обратимой системы и значительна для необратимой<sup>9</sup>.

Фактор  $i^{\circ}$  в уравнении (6.15) называется *током обмена*. Чем больше его величина, тем больше фактический ток при заданном перенапряжении или тем меньшее (по абсолютной величине) перенапряжение требуется для получения заданного значения тока. Величина тока обмена в основном связана с величиной стандартной константы скорости  $k^{\circ}$  (и, таким образом, со скоростью электронного переноса), но также с концентрацией частиц в растворе. Система тем необратимее, чем медленнее перенос заряда и чем ниже концентрация электроактивных частиц.

Важно заметить, что для необратимых систем без ограничений по переносу ток может переходить через поверхность раздела электрод/элек-

<sup>8</sup> Будем считать, что перенос заряда является одноэлектронным, как это обычно и происходит, какой бы ни была рассматриваемая электрохимическая реакция.

<sup>9</sup> Чаще поляризацией называют также смещение потенциала под током по отношению к потенциалу, который устанавливается на электроде в отсутствие тока. — Прим. ред.

тролит только в одном направлении: либо в анодном, если перенапряжение положительно, либо в катодном, если перенапряжение отрицательно. Отсюда следует, что, когда перенапряжение становится значительным, одно из двух слагаемых уравнения (6.15) становится пренебрежимо малым по сравнению с другим. В этом случае говорят об аппроксимации Тафеля<sup>10</sup>. Тогда уравнение каждой ветви кривой  $i(E)$  можно записать в виде:

$$i \approx i^\circ \left[ \exp \left( (1 - \alpha) \frac{F}{RT} \eta \right) \right], \quad \text{если } \eta \gg \frac{RT}{F}; \quad (6.16a)$$

$$i \approx -i^\circ \left[ \exp \left( -\alpha \frac{F}{RT} \eta \right) \right], \quad \text{если } \eta \ll -\frac{RT}{F}. \quad (6.16b)$$

Уравнение (6.16a) соответствует анодной ветви кривой  $i(E)$ , уравнение (6.16b) — катодной ветви.

При низком перенапряжении (по абсолютной величине) уравнение упрощается до:

$$i \approx \frac{Fi^\circ}{RT} \eta \quad \text{для} \quad |\eta| \ll \frac{RT}{F}. \quad (6.17)$$

В уравнении (6.17) сомножитель  $RT/Fi^\circ$  имеет размерность сопротивления. Его называют *сопротивлением переноса заряда* или *поляризационным сопротивлением*. В области низких перенапряжений необратимая система ведет себя как простое сопротивление току. Сопротивление тем больше, чем меньше ток обмена, т. е. чем медленнее перенос заряда.

### 6.3.2. Свойства кривой $i(E)$

Уравнение (6.16) показывает, что характеристика  $i(E)$  необратимой системы без ограничений по массопереносу имеет две ветви, разделенные определенной областью потенциалов, как это показано на рис. 6.6.

Определение кинетических параметров  $i^\circ$  и  $\alpha$  можно легко выполнить благодаря логарифмической форме представления Тафеля (рис. 6.7). Откладывая  $\lg |i|$  в зависимости от потенциала  $E$ , получим два прямолинейных отрезка, пересечение которых дает величину тока обмена, а наклон — величину коэффициента переноса.

### 6.3.3. Влияние кинетических параметров на форму кривой $i(E)$

При отсутствии ограничений по массопереносу (их чаще называют диффузионными ограничениями) на форму кривой  $i(E)$  влияют только кинетические параметры  $k^\circ$  и  $\alpha$ .

<sup>10</sup> Аппроксимация Тафеля может считаться справедливой, когда доля обратной реакции составляет менее 1 % доли основной реакции, т. е.  $|\eta| > 120$  мВ при 25 °С.

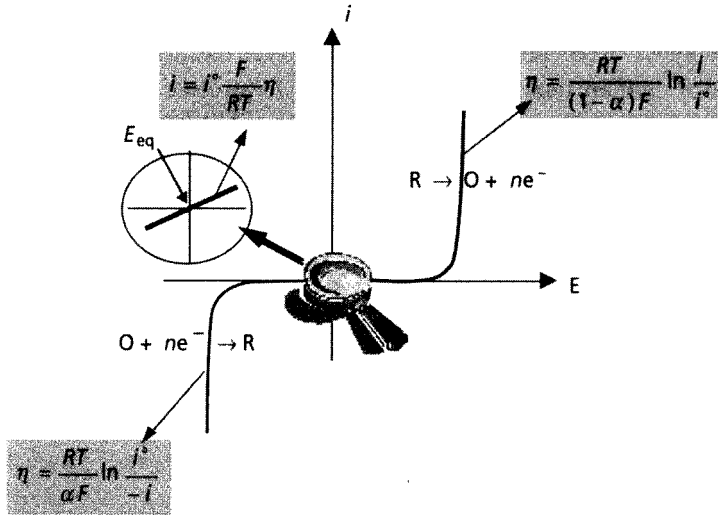


Рис. 6.6. Вольт-амперная характеристика необратимой системы без ограничения по массопереносу

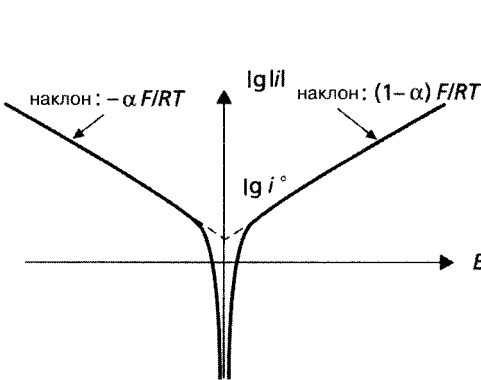


Рис. 6.7. Логарифмическое тафелевское представление, позволяющее найти кинетические параметры  $k^{\circ}$  и  $\alpha$

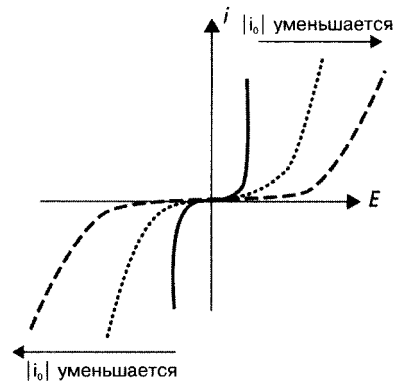


Рис. 6.8. Влияние тока обмена  $i^{\circ}$  на форму кривой  $i(E)$

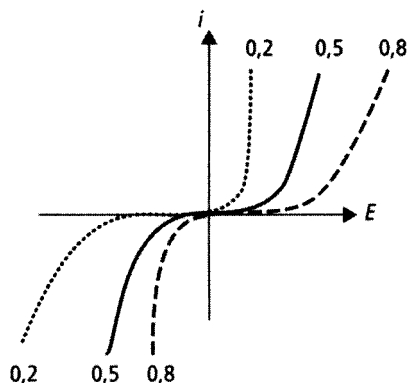
Влияние стандартной константы  $k^{\circ}$  скорости (через ток обмена  $i^{\circ}$ , пропорциональный ей) показано на рис. 6.8.

Чем больше необратимость системы, тем выше необходимое для прохождения заданного тока перенапряжение. Ветви кривой расходятся, и повышение тока происходит тем медленнее, чем ниже ток обмена. Что касается влияния коэффициента переноса, то оно показано на рис. 6.9.

Коэффициент переноса влияет на симметрию кривой относительно равновесного потенциала системы (см. гл. 4). Кривая является симме-

тричной, когда коэффициент  $\alpha$  равен 0,5, в то время как больший коэффициент благоприятен для восстановления, а меньший — для окисления.

**Рис. 6.9.** Влияние коэффициента переноса  $\alpha$  на вид поляризационной кривой



## 6.4. Квазиобратимые и необратимые системы

### 6.4.1. Уравнение поляризационной кривой

Когда система имеет промежуточную величину константы скорости переноса заряда (см. рис. 6.2), то можно перейти от необратимого режима к обратимому, меняя потенциал электрода. Вблизи равновесного потенциала наблюдается небольшой ток, выражение которого дается уравнением Батлера – Фольмера. При наложении положительного перенапряжения (соответственно отрицательного) скорость переноса заряда повышается в направлении окисления (соответственно восстановления). По цепи протекает анодный (соответственно катодный) ток. Если дальше повышать абсолютную величину перенапряжения, то наступает момент, когда скорость массопереноса становится меньше скорости переноса заряда. Тогда ток ограничивается скоростью массопереноса и быстро стремится к предельному значению, как это происходит в обратимой системе.

Уравнение поляризационной кривой в этом случае можно получить, используя материалы § 6.3, т. е. подставляя равновесный потенциал, определяемый уравнением (6.13), в выражение для тока согласно уравнению Батлера – Фольмера (4.13). Тогда получается следующее общее выражение для соотношения ток – перенапряжение:

$$i = i^{\circ} \left[ \frac{[R]^{el}}{[R]^s} \exp \left( (1 - \alpha) \frac{F}{RT} \eta \right) - \frac{[O]^{el}}{[O]^s} \exp \left( -\alpha \frac{F}{RT} \eta \right) \right]. \quad (6.18)$$

В уравнении (6.18) первое слагаемое соответствует анодной доле тока, второе — катодной доле (см. уравнение Батлера — Фольмера). Каждое из этих слагаемых содержит экспоненциальный множитель, описывающий зависимость скорости переноса заряда от потенциала электрода. Этот множитель умножен также на отношение концентраций веществ у электрода и в растворе, которое зависит от скорости массопереноса. В то же время концентрации у электрода зависят от потенциала, и поэтому уравнение (6.18) не дает зависимости  $i(E)$  в явном виде.

Можно получить упрощенное уравнение, более ясно представляющее вольт-амперную характеристику, если вернуться к уравнению (6.3) и рассматривать отдельно анодную и катодную ветви кривой, т. е. пренебречь одной из них (анодной или катодной) по сравнению с другой. Тогда получим:

– для анодной ветви ( $k_a \gg k_c$ ):

$$J \approx \frac{k_a J^{\ell,a}}{k_a + m_R} \Rightarrow k_a = \frac{m_R J}{J^{\ell,a} - J}; \quad (6.19a)$$

– для катодной ветви ( $k_a \ll k_c$ ):

$$J \approx \frac{k_c J^{\ell,c}}{k_c + m_O} \Rightarrow k_c = \frac{m_O J}{J^{\ell,c} - J}. \quad (6.19b)$$

Подставляя выражения для  $k_a$  и  $k_c$  как функций потенциала из уравнения Батлера — Фольмера (4.11) в уравнения (6.19), получим:

– для анодной ветви:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln \frac{m_R}{k^\circ} + \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln \frac{i}{i^{\ell,a} - i}; \quad (6.20a)$$

– для катодной ветви:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{m_O}{k^\circ} - \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{i}{i^{\ell,c} - i}. \quad (6.20b)$$

#### 6.4.2. Свойства поляризационной кривой

Уравнения (6.20) показывают, что кривая  $i(E)$  состоит из двух ветвей, соответствующих различным областям потенциала, и имеет форму «волны» (рис. 6.10). Речь идет о предельном случае, рассмотренном в § 6.3, когда дополнительно вводятся ограничения со стороны массопереноса (диффузионные) при высоких перенапряжениях.

Можно заметить наличие двух различных потенциалов полуволн, соответствующих каждой ветви кривой:

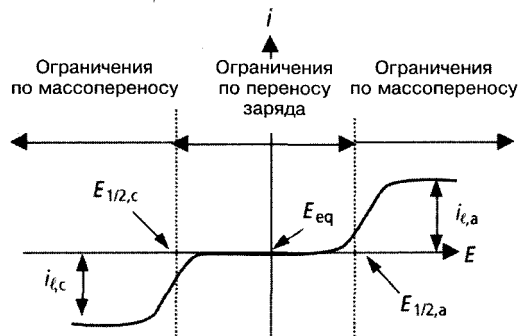
– для анодной ветви:

$$E_{1/2,a} = E^\circ + \frac{RT}{(1 - \alpha)F} \ln \frac{m_R}{k^\circ}; \quad (6.21a)$$

– для катодной ветви:

$$E_{1/2,c} = E^\circ - \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{m_O}{k^\circ}. \quad (6.21b)$$

**Рис. 6.10.** Кривая  $i(E)$  квазиобратимой системы, показывающая переход от режима с кинетическими ограничениями тока (низкие перенапряжения) к режиму с ограничениями тока со стороны массопереноса (высокие перенапряжения)



Из уравнений (6.21) следует, что потенциалы полуволны тем больше смещены от стандартного потенциала, чем больше соотношение  $m/k^\circ$ , т.е. чем в большей степени необратима система. Этот результат подтверждает необходимость электродного перенапряжения для преодоления замедления переноса заряда в необратимой системе.

Таким образом, мы располагаем критерием, позволяющим оценить необратимый характер системы, благодаря наличию разности потенциалов полуволн. Полагая  $m_R = m_O = m$ , получим:

$$E_{1/2,a} - E_{1/2,c} \approx \frac{RT}{\alpha(1 - \alpha)F} \ln \frac{m}{k^\circ}.$$

В обычных условиях эксперимента ( $25^\circ\text{C}$ ,  $\alpha \approx 0,5$ ) наблюдается смещение разности потенциалов каждой ветви полуволны, равное примерно 240 мВ на декаду, в соотношении  $m/k^\circ$ . Это показывает, что анодная и катодная кривые могут находиться в различных областях потенциалов (с разницей в несколько вольт), если система не является обратимой.

С другой стороны, сравнение с уравнением (6.9), соответствующим обратимой системе, показывает, что для одного и того же значения предельного тока кривая  $i(E)$  больше наклонена к оси потенциалов<sup>11</sup> в необратимой системе, как это показано на рис. 6.11.

<sup>11</sup> Наклон вблизи потенциала полуволны примерно в два раза меньше для  $\alpha \approx 0,5$ .

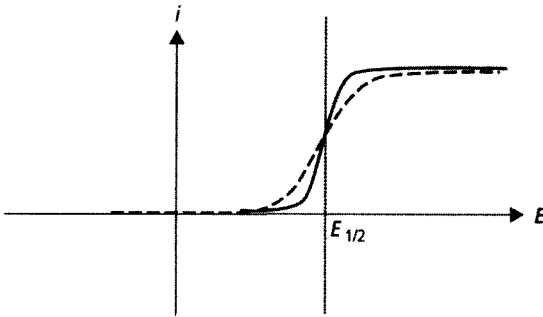


Рис. 6.11. Сравнение кривых  $i(E)$  для обратимой системы (сплошная линия) и для квазиобратимой (штриховая линия) при одном и том же предельном токе и одном и том же потенциале полуволны (вертикальная пунктирная линия)

### 6.4.3. Влияние кинетических параметров на форму кривой $i(E)$

В квазиобратимых системах форма кривой  $i(E)$  сильно зависит от соотношения  $k^0/m$ , которое обуславливает переход между режимами с лимитирующими стадиями переноса заряда или вещества (см. § 6.1).

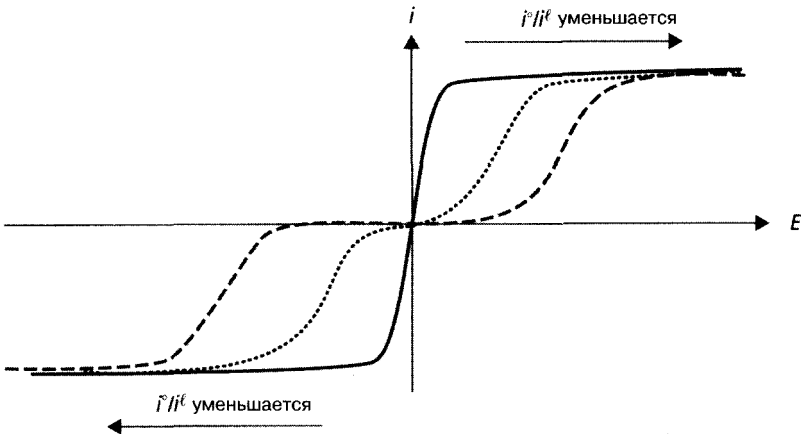


Рис. 6.12. Влияние отношения  $i^0/i^l$  на форму кривой  $i(E)$

Можно обсуждать влияние параметра  $k^0/m$ , исходя из вида кривой для возрастающих значений соотношения  $i^0/i^l$  тока обмена, который пропорционален  $k^0$ , и предельного тока, который пропорционален  $m$  (рис. 6.12).

Когда соотношение  $i^0/i^l$  повышается, система становится все более и более обратимой. Поляризационная кривая переходит тогда от формы с двумя раздельными ветвями в областях потенциалов с ненулевым током к форме с одной ветвью, причем в обоих случаях сохраняются две диффузионные площадки. Таким образом, это иллюстрирует переход между двумя предельными случаями, приведенными во введении, т. е. между обратимыми и квазиобратимыми системами.

В заключение отметим, что поляризационные кривые, полученные в установившемся режиме, подразделяются на два вида в зависимости от их формы.

- При диффузионных ограничениях наблюдаются площадки, соответствующие предельному току, который появляется тем быстрее, чем быстрее происходит перенос заряда. Для таких систем вольт-амперная характеристика вся находится в области равновесного потенциала. Анодная и катодная реакции происходят в одной и той же области потенциалов. Напротив, когда перенос заряда происходит медленно, ограничения возникают только в областях, удаленных от равновесного потенциала (при высоких перенапряжениях), тогда как вблизи него наблюдаются только небольшие токи.
- В отсутствие диффузионных ограничений (системы сильно необратимые, т. е. реакции с участием раствора или материала электрода) наблюдается экспоненциальное увеличение тока в зависимости от потенциала в соответствии с концепцией Батлера – Фольмера. Тогда можно определить кинетические параметры системы ( $k^\circ$ ,  $\alpha$ ) с помощью логарифмической функции  $\lg |i| = f(E)$  в области достаточно высоких перенапряжений (аппроксимация Тафеля).

## Литература

- BARD A. J., FAULKNER L. R. — *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*. 2<sup>nd</sup> ed. Wiley, 2000, chap. 1 et 3.
- BRETT C. M. A., BRETT M. O. — *Electrochemistry: principles, methods and applications*. Oxford, 1993, Chap. 6.
- GIRAULT H. H. — *Électrochimie physique et analytique*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2000, chap. 7.
- TRÉMILLON B. — *Électrochimie analytique et réactions en solution*. Masson, 1993, tome 2, chap. IX. 2.



## **ЧАСТЬ II**

# **МЕТОДЫ**

## **ГЛАВА 7**

### **АППАРАТУРА**

Электрохимии, как и любым аналитическим методам, для проведения экспериментальных измерений необходимо высокоточное, по возможности оптимизированное, оборудование. В это оборудование входит «электронная» часть, состоящая из приборов ввода и контроля электрических переменных (потенциала, тока и других связанных с ними). В оборудование входит также «химическая» часть, которая находится в контакте с анализируемыми или реагирующими химическими веществами (ячейки, электроды, соединения). В этой главе мы кратко рассмотрим рабочие свойства различных элементов этого оборудования (аппаратуры) и приведем несколько примеров «классических» схем.

#### **7.1. Электроды**

Используемые в электрохимических схемах электроды могут быть классифицированы в две категории: измерительные или индикаторные электроды и электроды сравнения. Мы напомним некоторые основные свойства и дадим несколько характерных примеров этих двух типов электродов.

### 7.1.1. Индикаторные электроды

Если оставить в стороне специальные мембранные электроды, используемые для прямого измерения потенциала (см. их описание в гл. 15), индикаторные электроды обычно являются идеально поляризуемыми, т. е. их потенциал (по отношению к электроду сравнения) можно менять в широком диапазоне (обычно несколько вольт).

Отсюда следует, что в отсутствие в растворе электроактивных веществ ток через границу раздела электрод|электролит остается пренебрежимо малым во всем диапазоне потенциалов. Это условие не выполняется, если в отсутствие специальной обработки материал, из которого изготовлен индикаторный электрод, легко окисляется (цинк, железо и т. д.). В то же время электрод не должен полностью блокировать протекание тока (как, например, в случае пассивирующего слоя). Если эти условия не выполняются, индикаторный электрод интереса не представляет.

*Априори* приемлемыми характеристиками для реализации индикаторного электрода обладают два класса материалов.

*Благородные металлы:* платина<sup>1</sup>, палладий и в меньшей мере золото<sup>2</sup> в воде не окисляются (при любых значениях pH) и обеспечивают высокую электронную проводимость. Это является их главным преимуществом с аналитической точки зрения (малые токи утечки). С другой стороны, такие благородные металлы как платина, часто являются хорошими катализаторами, в частности по отношению к реакциям выделения молекулярных водорода или кислорода, которые ограничивают область электроактивности<sup>3</sup> в воде.

Некоторые аллотропические формы *углерода*: графит, стеклографит, графитовое волокно или сажа также трудно окисляются и имеют достаточную электронную проводимость<sup>4</sup>, хотя обычно она на два или три порядка ниже проводимости металлов. Стеклографит, полученный пиролизом под высоким давлением углеродсодержащих полимеров, используется наиболее часто. Сажа обычно вводится в другие электродные материалы, чтобы повысить их электронную проводимость. Наконец, графит в анизотропной форме (НОРГ)<sup>5</sup> используется в основном для измерений

<sup>1</sup> В действительности платина может быть окислена до двуокиси платины PtO<sub>2</sub>, но этот оксид является электронным проводником, и электрод остается поляризуемым.

<sup>2</sup> Золото может быть относительно просто окислено в присутствии хлоридных или цианидных ионов с образованием комплексов AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> или Au(CN)<sub>4</sub><sup>-</sup>.

<sup>3</sup> Под областью электроактивности в данном разделе подразумевается область потенциалов, в которой данный электрод может использоваться как индикаторный. — *Прим. ред.*

<sup>4</sup> В действительности это «треугольные» (sp<sup>2</sup>) формы углерода, которые отличаются от алмаза, являющегося изолятором.

<sup>5</sup> Высокоориентированный пирографит (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*).

адсорбции. Другие материалы могут обладать свойствами индикаторного электрода, но в очень узком диапазоне потенциалов.

Это, в частности, *ртуть*, потенциал окисления которой относительно низок (около 1 В ниже потенциала окисления платины в воде, см. рис. 7.1), но для которой характерна низкая скорость реакции восстановления воды, что позволяет расширить область катодной электроактивности.

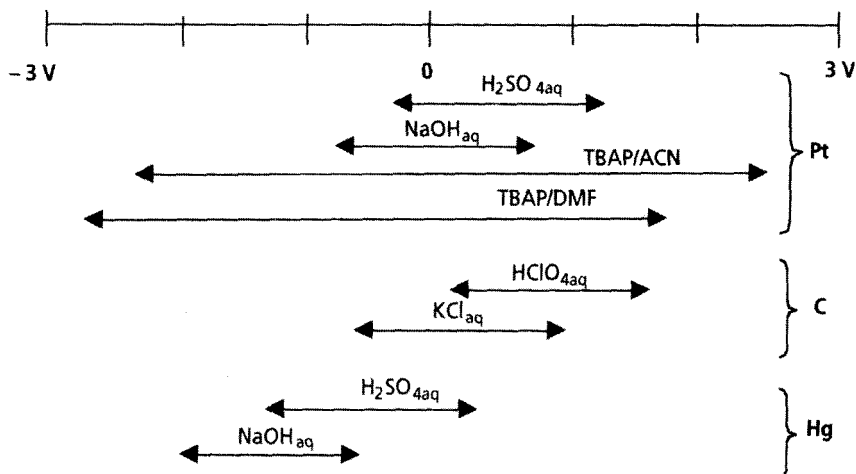


Рис. 7.1. Сопоставление областей электроактивности платины, углерода и ртути в различных средах (ТВАР — тетрабутиламмоний перхлорат; АСN — ацетонитрил; DMF — диметилформамид)

С другой стороны, интерес по отношению к ртути связан с тем, что при обычной температуре она находится в жидком состоянии. Это позволяет лучше контролировать состояние ее поверхности. Отметим, что ртуть не полностью инертна, она может влиять на некоторые электрохимические реакции (например, образование амальгам).

Сюда же относятся некоторые *металлические оксиды*: оксид олова  $SnO_2$  и оксид индия  $In_2O_3$  входят в состав ИТО, который используется для спектроскопических измерений. Оксид титана  $TiO_2$  — полупроводник, ширина запрещенной зоны которого (около 3 эВ) соответствует области поглощения в диапазоне видимого света, что делает очень привлекательным его использование в фотоэлектрохимии (фотогальванические или фотокаталитические элементы).

На рис. 7.1 приближенно сопоставлены области электроактивности платины, углерода и ртути в водной и органической средах.

С точки зрения эксперимента, кроме окислительно-восстановительных свойств электродного материала, в условиях его использования в электрохимических измерениях (растворитель, температура и т. д.) первосте-

пенным является контроль за состоянием поверхности. Кинетика электрохимических реакций сильно зависит от состояния поверхности электрода. В случае наиболее распространенных твердых электродов предварительная подготовка поверхности включает несколько этапов.

- Химическая или электрохимическая обработка: предназначена для устранения возможных загрязнений на поверхности, состоит обычно в использовании сильных окислителей (перекись водорода, дихромат-ионы, азотная кислота) или в выдержке электрода при высоких потенциалах в течение определенного времени.
- Механическая полировка: состоит в полировании электрода с помощью ткани, покрытой абразивами, такими как алмазная паста, порошок оксида алюминия, содержащими микрочастицы различных размеров (от нескольких десятков мкм до одного микрона). Ее целью является удаление случайно адсорбированных на поверхности веществ, которые отравляют электрод, т. е. снижают его активность в электрохимических реакциях. Полировка делает поверхность более гладкой, уменьшает ее шероховатость. Электроактивная поверхность при этом приближается к геометрической.

В случае ртутного электрода эти подготовительные этапы не являются необходимыми. Преимуществом ртути является то, что это жидкий металл. Это дает возможность использовать в качестве электрода капли, которые при необходимости легко обновляются (см. гл. 9, полярография), и таким образом исключить всякое загрязнение поверхности электрода.

### **Отступление 7.1. Фоновый электролит и растворители в электрохимии**

Роль фонового электролита при электрохимических измерениях была уточнена в гл. 5. С практической точки зрения выбор фонового электролита (соли) должен отвечать нескольким критериям, среди которых:

- отсутствие химической активности;
- малая электроактивность: анионы и катионы должны трудно окисляться и восстанавливаться в рабочем растворе;
- большая растворимость в рабочем растворе, чтобы можно было реализовать, как минимум, децимолярные растворы.

В случае водных растворов важен также критерий pH. Если электрохимическая реакция реализуется в кислой среде, можно использовать серную или хлорную кислоту, тогда как в нейтральной среде наиболее часто используемыми солями являются хлорид или нитрат калия.

В органических растворителях критерий растворимости делает предпочтительным использование в качестве катиона алкиламмониевых ионов

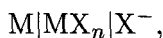
$\text{NR}_4^+$  (R — чаще всего этил или бутил). Анионом обычно является перхлорат ( $\text{ClO}_4^-$ ), тетрафторборат ( $\text{BF}_4^-$ ) или гексафторфосфат ( $\text{PF}_6^-$ ).

Растворители, которые используются в электрохимии, должны обладать достаточно высокими дипольным моментом и диэлектрической постоянной, чтобы обеспечить растворение и диссоциацию соли электролита. Кроме воды, наиболее распространенными растворителями являются диметилформамид (DMF), дихлорметан, пропиленкарбонат (PC), диметилсульфоксид (DMSO). Можно также использовать этиловый спирт, амины, жидкий аммиак, тетрагидрофуран (THF) или фосфаты.

### 7.1.2. Электроды сравнения

В противоположность индикаторным электродам, электроды сравнения должны обладать свойствами, делающими их идеально неполяризуемыми, т. е. позволяющими сохранять свой потенциал постоянным независимо от протекающего через них тока. Предварительное условие состоит в том, что используемая в электроде редокс-пара должна быть быстрой (отсутствие перенапряжения). Кроме того, необходимо, чтобы равновесный потенциал пары не зависел от концентрации в растворе (см. уравнение Нернста), применяют твердые или жидкие вещества, активность которых принимается равной единице.

Распространенные электроды сравнения представляют собой редокс-пары



где M — металл; X — обычно такой галоген, с которым соединение  $\text{MX}_n$  (окислитель пары) является нерастворимым веществом. В таком случае говорят об электроде второго рода<sup>6</sup>.

Уравнение Нернста (см. гл. 3) показывает, что для такого электрода равновесный потенциал зависит только от активности иона  $\text{X}^-$ , которая может быть зафиксирована использованием насыщенного раствора.

На этой основе можно описать работу двух очень распространенных электродов сравнения:

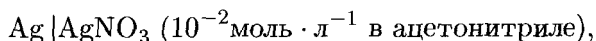
- насыщенный каломельный электрод:  $\text{Hg}_{(1)}|\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}|\text{KCl}_{\text{нас}}$ ;
- хлорид-серебряный электрод:  $\text{Ag}_{(s)}|\text{AgCl}_{(s)}|\text{KCl}_{\text{нас}}$ .

Насыщенный каломельный электрод схематично показан на рис. 7.2. Его принципиальный недостаток состоит в использовании насыщенного раствора хлорид-ионов, что может оказаться неудобным в некоторых исследованиях. В подобных случаях его можно заменить электродом на основе сульфата ртути  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ .

<sup>6</sup>Электроды первого рода представляют собой границу  $\text{M}|\text{M}^{n+}$ .

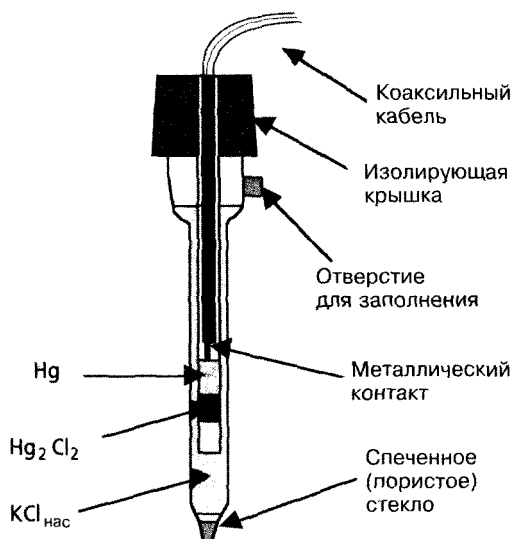
**Примечание.** При наличии риска загрязнения анализируемого вещества раствором, заполняющим электрод сравнения, можно использовать специальное устройство — стеклянный переходной мостик, содержащий фоновый электролит и заканчивающийся пористым стеклом. Этот мостик непосредственно присоединяется к электроду сравнения.

В органической среде в качестве электрода сравнения предпочтительно использовать электрод первого рода:



который калибруют по отношению к ферроценовой<sup>7</sup> паре.

**Рис. 7.2.** Насыщенный каломельный электрод



**Таблица 7.1.** Редокс-потенциалы некоторых электродов сравнения в водном растворе при 25 °С

Электрод сравнения	$E$ , В
$\text{Hg}_{(l)}   \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}   \text{KCl}_{\text{нас}}$	0,24
$\text{Ag}_{(s)}   \text{AgCl}_{(s)}   \text{KCl}_{\text{нас}}$	0,20
$\text{Hg}_{(l)}   \text{Hg}_2\text{SO}_{4(s)}   \text{K}_2\text{SO}_{4\text{нас}}$	0,64
$\text{Hg}_{(l)}   \text{HgO}_{(s)}   \text{NaOH } 0,1\text{M}$	0,93

Другие редокс-пары подобного типа, такие как  $\text{CuSO}_4/\text{Cu}$ , могут также использоваться в качестве электродов сравнения. В табл. 7.1 приве-

<sup>7</sup>Катионы ферроциния  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$  относительно малорастворимы. Редокс-потенциал пары ферроциний|ферроцен ( $E^\circ = +0,40$  В) мало зависит от природы растворителя, и поэтому данная пара может использоваться в качестве электрода сравнения для большинства неводных сред.

дены значения редокс-потенциалов для некоторых электродов сравнения относительно стандартного водородного электрода при 25 °С.

## 7.2. Роль потенциостата и трехэлектродной схемы

При электрохимических измерениях важно уметь одновременно регулировать (соответственно измерять) разность потенциалов между индикаторным электродом и электродом сравнения и измерять (соответственно регулировать) ток в цепи. Такая двойная функция не может быть реализована с помощью простого стабилизатора напряжения или источника постоянного тока, так как требует наличия обратной связи (задаваемая величина должна сравниваться с получаемым значением). С другой стороны, очень часто требуется иметь простой прибор, позволяющий регулировать потенциал индикаторного электрода (по отношению к потенциалу электрода сравнения) и одновременно накладывать на электрод переменный во времени сигнал типа линейной развертки, ступеньки, синусоиды и т. д. *Потенциостат* — это прибор, выполняющий обе указанные функции: генератора сигналов, с одной стороны, и задатчика и измерителя параметров (напряжение, ток) — с другой.

### 7.2.1. Трехэлектродная ячейка

Казалось бы, можно довольно просто одновременно регулировать напряжение между индикаторным электродом и электродом сравнения и измерять ток, протекающий через индикаторный электрод. Однако здесь возникает ряд затруднений. Первое состоит в том, что сопротивление между электродами ячейки не равно нулю. В анализируемом растворе с определенной (не бесконечной) проводимостью (обычно, как минимум,  $10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) при конечном межэлектродном расстоянии (не менее нескольких миллиметров) соответствующее сопротивление для миллиметровых электродов составляет несколько десятков ом. Таким образом, как только ток достигнет значений, больших 1 мА, падение напряжения в растворе между двумя электродами составит несколько десятков милливольт. Пренебречь им по отношению к приложенному напряжению нельзя. Отсюда следует, что схема только с двумя электродами не позволяет точно регулировать изменение потенциала на границах электродов с растворами при значительном токе в цепи вследствие существенного омического падения напряжения в растворе между ними. Другая трудность состоит в том, что через электрод сравнения и индикаторный электрод протекает один и тот же ток. В этом случае при значительных токах (порядка 1 мА и больше) происходит поляризация электрода сравнения и быстрое ухудшение его характеристик.

Можно устранить обе эти проблемы, введя в ячейку третий электрод, называемый вспомогательным (или противоэлектродом). Основное назначение этого электрода состоит в том, чтобы ток, протекающий через измерительный электрод, не протекал через электрод сравнения (в каком-то смысле вспомогательный электрод позволяет «запереть цепь» индикаторный электрод — электрод сравнения). Таким образом, электрод сравнения не поляризуется, и часть ячейки между измерительным электродом и электродом сравнения проявляет себя только малым омическим падением напряжения вследствие наличия ненулевого сопротивления раствора электролита. Принципиальная схема трехэлектродной ячейки приведена на рис. 7.3.

В ячейке с тремя электродами *рабочим электродом* называется электрод, потенциал которого по отношению к электроду сравнения регулируется (или измеряется) с помощью другого электрода, называемого вспомогательным или противоэлектродом. Согласно направлению включения источника питания и в соответствии с присутствующими в растворе веществами рабочий электрод может быть как анодом, так и катодом. Вспомогательный электрод в ячейке обычно располагается симметрично по отношению к рабочему электроду.

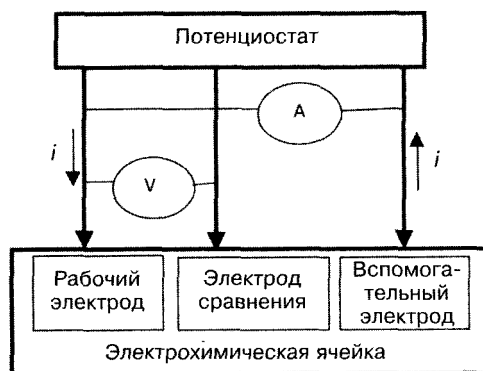


Рис. 7.3. Принцип построения трехэлектродной схемы

### 7.2.2. Принципиальная схема потенциостата

Для прибора, одновременно выполняющего функции регулятора потенциала (или тока) и измерителя этих параметров, необходимо устройство, обеспечивающее обратную связь. На рис. 7.4 приведена принципиальная схема потенциостата. Мы видим принципиальное наличие трех операционных усилителей. Первый (1) является *компаратором*. Он сравнивает значение напряжения, которое устанавливается между рабочим электродом и электродом сравнения ( $E_T - E_R$ ) и его реальным значением. Второй операционный усилитель (2) (*инвертор*) выполняет функцию контроля за напряжением и позволяет таким образом измерять напряжение ( $E_T - E_R$ ). Третий (3) является *преобразователем ток-напряжение*. Переменное сопротивление позволяет установить «токовый диапазон» для получения выходного сигнала в пределах допустимых значений напряже-



ния, каким бы ни было значение измеряемого тока (практически — от нескольких пикоампер на 1 А).

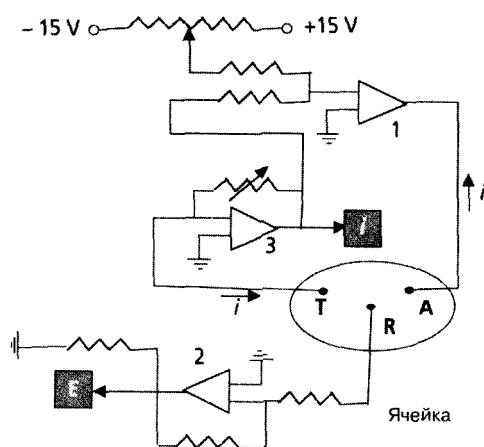


Рис. 7.4. Принципиальная схема потенциостата: Т — соединение с рабочим электродом; А — с вспомогательным; R — с электродом сравнения. Операционные усилители: 1- компаратор; 2 — инвертор; 3 — преобразователь ток-напряжение

Принципиальная схема рис. 7.4 показывает, что определяющим параметром цепи является потенциал вспомогательного электрода, который настраивается потенциостатом таким образом, чтобы поддерживалась нулевая разность потенциалов между входами операционного усилителя (1), т. е.  $(E_T - E_R)$  равно устанавливаемому значению. Характеристики потенциостата (в частности, его способность регулировать потенциал рабочего электрода) прямо зависят от максимального значения напряжения в цепи вспомогательного электрода<sup>8</sup>.

## 7.3. Различные измерительные схемы

### 7.3.1. Измерения при фиксированном потенциале

Наложение точно установленного значения потенциала на рабочий электрод может оказаться необходимым в различных ситуациях: амперометрическое определение эквивалентной точки титрования (см. гл. 8), кулонометрия при заданном потенциале, электролиз и т. д.

Для реализации таких измерений нужна трехэлектродная схема с использованием потенциостата. При значительном токе (электролиз на электроде с большой поверхностью) омическое падение напряжения ограничивает точность измерений при контролируемом значении потенциала рабочего электрода. Минимизировать влияние омического падения напряжения можно несколькими способами:

<sup>8</sup>Это величина, называемая выходным напряжением. В продающихся приборах она обычно составляет от десятка до нескольких сотен вольт.

- расположением электродов<sup>9</sup>: чем меньше расстояние между рабочим электродом и электродом сравнения, тем меньше сопротивление части раствора, содержащейся между этими электродами;
- компенсацией омического падения напряжения: большинство потенциостатов позволяет электронными методами (путем введения в схему положительной обратной связи) компенсировать часть омического падения напряжения.

### 7.3.2. Измерения при задаваемых изменениях потенциала

Часто нужно не только задавать точное значение потенциала рабочего электрода по отношению к электроду сравнения, но и изменять его во времени определенным образом: линейно, синусоидально, скачкообразно и т. д. Эта необходимость возникает, когда нужно провести вольтамперометрические исследования при линейном, циклическом изменении потенциала или хроноамперометрические (см. гл. 10).

В этом случае при использовании трехэлектродной схемы нужен потенциостат, дополненный генератором сигналов, который позволяет изменять потенциал как функцию времени. При таких измерениях характеристика измерительной схемы в значительной мере будет зависеть от требуемой скорости изменения потенциала: если она большая (высокая скорость линейной развертки потенциала, короткие импульсы и т. д.), то существенным становится вклад нефарадеевских процессов на границе раздела фаз (появление емкостного тока, который способен искажать измеряемый сигнал). Реальный потенциал рабочего электрода будет в этом случае сдвинут по фазе относительно наложенного потенциала пропорционально постоянной времени цепи  $R_u C_{dc}$  ( $R_u$  — некомпенсированное сопротивление раствора;  $C_{dc}$  — емкость двойного слоя). Важно минимизировать эту постоянную времени. Это достигается уменьшением некомпенсированного сопротивления, а также уменьшением емкости двойного слоя путем уменьшения поверхности рабочего электрода.

### 7.3.3. Измерения при заданном токе

Измерения при заданном токе принципиально относятся к методам потенциометрии. Эти методы могут применяться для детектирования эквивалентной точки титрования (см. гл. 8) в условиях, когда задаваемый ток обычно мал, или для реализации электролиза, в ходе которого кулонометрия позволяет прямо определить количество преобразованного вещества.

<sup>9</sup>Расположение противэлектрода по отношению к рабочему электроду также является важным с точки зрения обеспечения равномерности распределения линий тока.

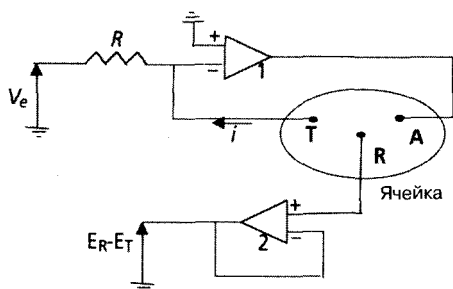


Рис. 7.5. Принципиальная схема гальваностата: Т — соединение с рабочим электродом; А — со вспомогательным; R — с электродом сравнения. Операционные усилители: 1 — мультипликатор-инвертор; 2 — компаратор

Большинство потенциостатов могут также использоваться в качестве гальваностатов, так как контролировать ток проще, чем потенциал. Очень простая схема гальваностата, приведенная на рис. 7.5, вполне пригодна для регулирования тока, протекающего через ячейку.

Для схемы на рис. 7.5 справедливо соотношение:

$$i = \frac{-U_e}{R}.$$

Таким образом, ток через ячейку контролируется прямо входным напряжением  $U_e$  устройства.

**Примечание.** При использовании гальваностата можно также изменять задаваемый ток во времени в аналоговой форме, подобно тому, как это было описано для изменения потенциала (линейно, скачкообразно, синусоидально и т. д.). Однако такие приборы менее распространены по сравнению с приборами для вольтамперометрических исследований в условиях задаваемого изменения потенциала.

## Литература

- BARD A. J., FAULKNER L. R. — *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*. 2<sup>nd</sup> ed. Wiley, 2000, chap. 15.
- BRETT C. M. A., BRETT M. O. — *Electrochemistry: principles, methods and applications*. Oxford, 1993, Chap. 7.

В первом случае (малые токи) достаточно использовать двухэлектродную ячейку (один или два индикаторных электрода) с питанием от источника тока (или от источника напряжения с последовательно соединенным переменным сопротивлением).

Действительно, в этих условиях происходит пренебрежимо малая поляризация электрода сравнения, и омическое падение напряжения мало. Во втором случае (большой ток) контроль задаваемого тока в цепи требует использования трехэлектродной ячейки, питаемой от гальваностата.

## ГЛАВА 8

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Эта глава посвящена электрохимическим методам анализа, которые не используют развертку потенциала (таковые будут рассмотрены в гл. 9 и 10). Здесь мы рассмотрим методы, в которых электроды применяются либо для количественного определения состава раствора, либо для того, чтобы наблюдать за изменением его состава в ходе реакции (например, при титровании). Электрохимический отклик будет относиться к оценке критических точек, например точки эквивалентности при титровании, чтобы затем определить концентрацию анализируемого раствора. Известно значительное количество методик, позволяющих следить за изменениями наблюдаемых величин потенциала (потенциометрия), тока (амперометрия), количества электричества (кулонометрия).

### 8.1. Введение

Прежде всего, следует различать два направления электроаналитических исследований: количественный и индикаторный, т. е. качественный.

#### 8.1.1. Количественные методы — макроэлектролиз

Электрохимические реакции используются для количественных превращений растворенного вещества в целях разделения или дозирования. Эти методы позволяют определить количество вещества в данном образце. С точки зрения применения электрохимии в количественном анализе отметим два подхода.

- Полное преобразование осуществляется электролизом, а определение количества полученного вещества в последующем проводится независимо. Самый простой и самый старый способ, с помощью которого количество вещества определяется путем измерения массы, носит название *электрогравиметрии*.
- Определение количества вещества осуществляется одновременно с его электрохимическим преобразованием путем измерения количества

электричества, потребляемого за время этого преобразования. Эта методика использует закон Фарадея и называется *кулонометрией*.

Аналитические методы подразумевают проведение макроэлектролиза. Предположим, например, что количество преобразуемого вещества составляет  $10^{-5}$  моль ( $10 \text{ см}^3$  раствора, концентрация которого  $10^{-3}$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$ ). Для количественного преобразования реагирующего вещества с учетом участия в реакции  $n$  электронов необходимое количество электричества составит  $Q = 10^{-5} \cdot nF$ , т.е. около 1 Кл. Для того чтобы продолжительность реакции была разумной (около 1000 с), среднее значение тока должно быть не менее  $n$  мА. Учитывая диффузионные ограничения при проведении электрохимического процесса, для того чтобы реализовать такие значения тока (от миллиампера до ампера), необходимо использовать электроды с достаточно развитой поверхностью (несколько квадратных сантиметров).

### 8.1.2. Индикаторные методы — микроэлектролиз

В аналитической химии электрохимические реакции используются также для получения данных о составе раствора, не вызывая при этом существенных изменений самого состава. С помощью этих методов можно определить концентрацию вещества в растворе. В нашем распоряжении имеются две измеряемые величины: потенциал электрода (точнее, разность потенциалов между двумя электродами, один из которых является электродом сравнения и имеет постоянный и известный потенциал) и ток. Поэтому рассматриваются два типа измерений.

- Потенциометрическое определение, осуществляемое либо при нулевом, либо при постоянном заданном токе.
- Амперометрическое определение, осуществляемое чаще всего при заданной разности потенциалов.

Потенциометрические данные обычно связаны с логарифмом концентрации, тогда как токи, измеряемые в амперометрии, пропорциональны концентрации. Для получения соответствующих результатов проводят микроэлектролиз. Действительно, чтобы измерения не вносили практически никаких изменений в состав раствора, нужно за время их проведения расходовать только пренебрежимо малую часть определяемого вещества.

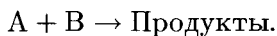
**Пример.** Зафиксируем приемлемое полное количество электрохимически преобразуемого вещества за время измерений на уровне 0,1 % количества, находящегося в исследуемом образце. Для реализации количественного метода применительно к рассмотренному выше случаю необходимо, чтобы ток был в 1000 раз меньше (порядка нескольких микроампер). Для

этого используются так называемые индикаторные электроды с очень малой поверхностью (от 0,1 до 10 мм<sup>2</sup>).

### 8.1.3. Получение результатов методом титрования

Для контроля за изменением состава раствора, в котором реализуется химическое превращение, используются два вида описанных в предыдущем разделе измерений, не влияющих непосредственно на процесс. При титровании обычно ищется точка эквивалентности, в которой в ходе реакции наблюдается резкое изменение кривых зависимости разности потенциалов или микротока от количества добавляемого реактива (кривые потенциометрического или амперометрического титрования).

Титрование состоит в том, чтобы реализовать полное химическое превращение при взаимодействии исследуемого вещества А с реактивом В известной концентрации, который порциями последовательно вводится в реакционную среду:



Данная химическая реакция является реакцией титрования и может иметь различную природу (реакция нейтрализации, комплексообразования, окисления-восстановления, осаждения или растворения). Реактив вводится в виде порций раствора небольшого объема с помощью бюретки для титрования, откуда и пошло название объемное титрование. Реактив может также готовиться в дозированных количествах непосредственно путем электролиза. Это вариант носит название — кулонометрическое титрование. В обоих случаях сопоставляют количество анализируемого вещества с количеством добавленного реактива с учетом известного стехиометрического соотношения в реакции титрования. Окончание реакции определяется по точке эквивалентности титрования. Фиксация эквивалентной точки осуществляется по одной или нескольким индикаторным реакциям (реакции, которые инициируются пренебрежимо малым количеством вещества, по сравнению с количеством, вводимым при титровании), вызывающим резкое изменение потенциала или тока.

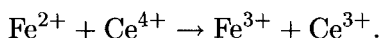
## 8.2. Потенциометрия

С помощью метода потенциометрии измеряют потенциал индикаторного электрода (относительно электрода сравнения) при протекании через него известного тока  $i$ . Обычно потенциал является функцией концентрации или состава. Данный аналитический метод позволяет определять термодинамические параметры (константы комплексообразования, произведения растворимости и т. д.), контролировать ход подготовительно-

го этапа при проведении промышленных процессов и определять точку эквивалентности в реакции титрования. Существует несколько вариантов метода потенциометрического анализа:

- потенциометрия при нулевом токе с одним индикаторным электродом или с двумя индикаторными электродами разной природы;
- потенциометрия при ненулевом токе заданной величины с одним индикаторным электродом (и одним электродом сравнения) или с двумя одинаковыми индикаторными электродами.

Мы рассмотрим эти методы на примере титрования ионов железа ионами  $\text{Ce}^{4+}$ . Реакцией титрования является:



Титрование проводится в 1 М серной кислоте, эффектом разбавления при добавлении реактива титрования  $\text{Ce}^{4+}$  в исходный раствор  $\text{Fe}^{2+}$  пренебрегаем.

Пусть концентрация раствора  $\text{Fe}^{2+}$  составляет  $C = 10^{-3}$  моль/л. Для упрощения предположим, что коэффициенты диффузии ионов  $D$  равны.

Приведем известные стандартные потенциалы в сульфатном растворе:

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,68 \text{ В по стандартному водородному электроду};$$

$$E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ В по стандартному водородному электроду}.$$

Предполагается, что редокс-системы быстрые.

Титрование в условиях стационарного режима (перемешиваемый раствор) можно представить в виде набора кривых  $i = f(E)$ . Пусть  $x$  — параметр титрования:

$$x = V_{\text{Ce}^{4+}}/V_{\text{eq}}.$$

Здесь  $V_{\text{eq}}$  — объем, отвечающий точке эквивалентности.

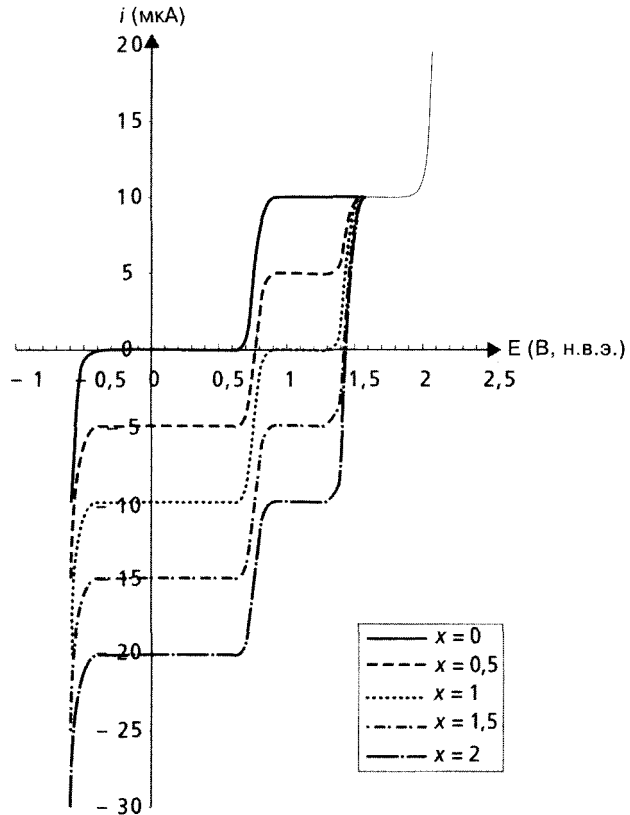
Теоретический вид кривых  $i = f(E)$  на платиновом электроде в зависимости от величины  $x$ , принимающей фиксированные значения  $x = 0; 0,5; 1; 1,5; 2$ , приведен на рис. 8.1.

Сначала (при  $x = 0$ ) раствор содержит только  $\text{Fe}^{2+}$ . Наблюдается анодная волна окисления  $\text{Fe}^{2+}$ , затем анодная волна выделения кислорода из воды.

Перед точкой эквивалентности ( $x < 0 < 1$ ) раствор содержит ионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ . С ростом  $x$  концентрация  $\text{Fe}^{2+}$  уменьшается, тогда как концентрация  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  увеличивается пропорционально уменьшению  $\text{Fe}^{2+}$  (закон сохранения вещества). Высота волны окисления  $\text{Fe}^{2+}$  уменьшается тем больше, чем ближе мы подходим к точке эквивалентности. Одновременно наблюдается также анодная волна окисления  $\text{Ce}^{3+}$  и катодная волна восстановления  $\text{Fe}^{3+}$ , высота которой растет с ростом  $x$ .

После прохождения точки эквивалентности ( $x > 1$ ) раствор содержит  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ . Кривая  $i = f(E)$  состоит из анодных волн окисления  $\text{Ce}^{3+}$  и воды и катодных волн восстановления  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  и воды. С ростом  $x$  возрастает только высота катодной волны восстановления  $\text{Ce}^{4+}$ .

Рис. 8.1. Набор кривых  $i = f(E)$  при титровании раствора  $\text{Fe}^{2+}$  раствором  $\text{Ce}^{4+}$



### 8.2.1. Последовательность потенциометрического титрования при нулевом токе (классическая потенциометрия)

Потенциометрия с одним индикаторным электродом состоит в измерении разности потенциалов между индикаторным электродом и электродом сравнения при нулевом токе в цепи. Предвидеть вид кривой титрования можно по кривым  $i = f(E)$  (рис. 8.1), определив значение потенциала при токе, равном нулю. При  $x = 0$  измеряется неустойчивый<sup>1</sup> смешанный по-

<sup>1</sup>Поскольку ток мал, можно использовать схему с двумя электродами (индикаторным и электродом сравнения), не опасаясь проблем, связанных с омическим падением потенциала и поляризацией электрода сравнения, которые в иных случаях могут значительно исказить результаты измерений.



тенциал системы  $\text{Fe(II)} - \text{H}_2\text{O}$ . Перед точкой эквивалентности рабочий электрод быстро принимает стабильное значение потенциала, задаваемое редокс-парой  $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ . В точке эквивалентности снова измеряется неустойчивый смешанный потенциал. После перехода точки эквивалентности получаем новый равновесный потенциал, задаваемый парой  $\text{Ce(IV)}/\text{Ce(III)}$ . Вид кривой титрования приведен на рис. 8.2. Тот факт, что потенциал, отвечающий точке эквивалентности, на практике не очень хорошо определяется, не является недостатком, так как для его стабилизации достаточно одной капли титрующего раствора.

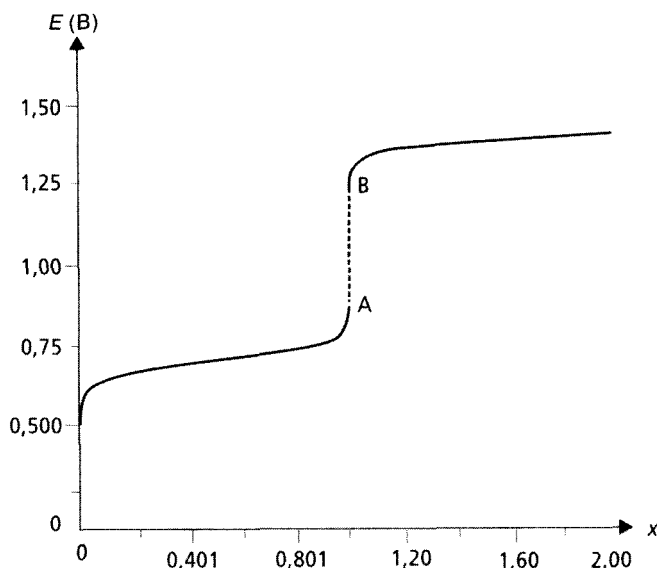


Рис. 8.2. Потенциометрическое титрование  $\text{Fe(II)}$  раствором  $\text{Ce(IV)}$  с одним платиновым индикаторным электродом при нулевом токе

### 8.2.2. Потенциометрическое титрование с одним индикаторным электродом при малом постоянном токе

Через индикаторный электрод пропускают небольшой постоянный анодный  $i_a$  или катодный  $i_c$  ток. Предвидеть ход кривой потенциометрического титрования можно по кривым  $i = f(E)$ , определив значение потенциала  $E$ , отвечающее заданному анодному или катодному току (рис. 8.3).

Кривая  $E = f(x)$  представляет собой зависимость, на небольшой скачок потенциала смещенную относительно кривой, которая измерялась при нулевом токе. Очевидным достоинством метода титрования при заданном токе является то, что при  $x = 0$  и  $x = 1$  достигается устойчивое

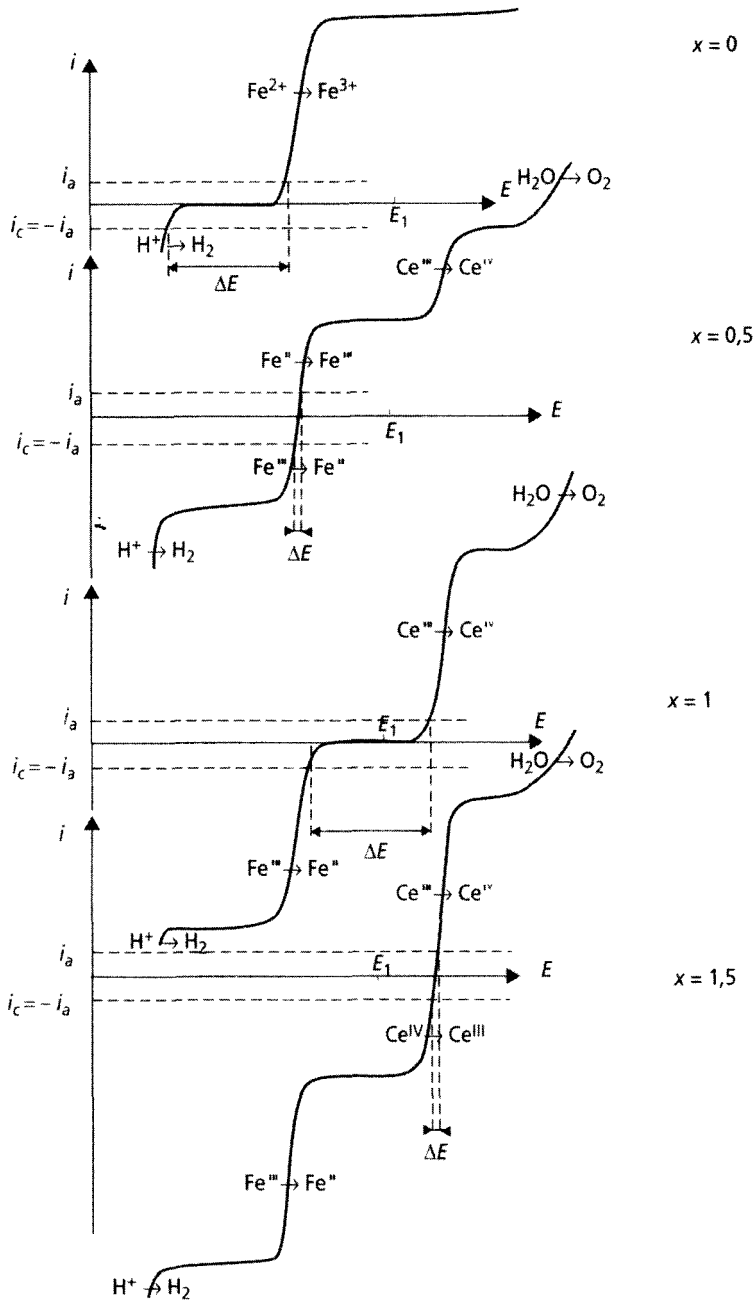


Рис. 8.3. Вид кривых  $i = f(E)$  в ходе титрования Fe(II) раствором Ce(IV)

значение потенциала. Этот метод особенно удобен для титрования медленных систем. Действительно, потенциал при нулевом токе определить довольно трудно.

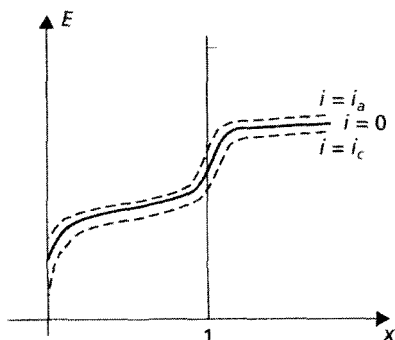


Рис. 8.4. Потенциометрическое титрование при заданном постоянном токе ( $i_a$ ,  $i_c$ ) на индикаторном электроде

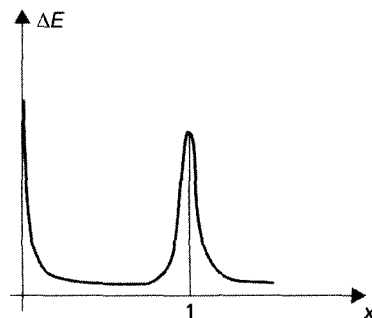


Рис. 8.5. Потенциометрическое титрование с двумя платиновыми электродами при малом заданном токе между ними

### 8.2.3. Потенциометрическое титрование с двумя платиновыми электродами при малом задаваемом токе

Рассмотрим разность потенциалов между двумя идентичными платиновыми электродами при малом токе, протекающем между ними (обычно 5–10 мкА). Поскольку анодный и катодный токи текут в противоположных направлениях, каждый из электродов в соответствии с кривой  $i = f(E)$  принимает свое значение потенциала. Вид зависимости  $\Delta E = f(x)$  показан на рис. 8.5. При прохождении точки эквивалентности наблюдается максимум. Это объясняется тем, что вблизи этой точки на каждом из микроэлектродов протекает соответственно реакция окисления и восстановления для двух различных редокс-пар ( $\text{Ce(III)} \rightarrow \text{Ce(VI)}$  и  $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$ ). В результате между электродами возникает значительная разность потенциалов. С обеих же сторон от точки эквивалентности измеряемая разность потенциалов, которая отвечает одной и той же реакции окисления или восстановления ( $\text{Fe(II)/Fe(III)}$  для  $x < 1$  и для  $\text{Ce(III)/Ce(IV)}$  для  $x > 1$ ), при быстрых редокс-парах является малой величиной.

Принципиальное преимущество этого метода состоит в возможности непосредственно и более точно определить точку эквивалентности, чем в схеме с одним индикаторным электродом, поскольку скачок потенциала заменяется максимумом.

**Примечание.** Здесь демонстрируется очевидное преимущество дифференциальных методов по сравнению с методами прямого измерения определенной характеристики. Получаемая при использовании двух индикаторных электродов кривая  $\Delta E = f(V)$  является производной по отношению к кривой  $E = f(V)$ , которая измеряется с помощью одного индикаторного электрода.

## 8.3. Амперометрия

Измерение тока (амперометрия) на электродах позволяет наблюдать в ходе титрования за изменениями концентрации анализируемого вещества, реагента или одного из продуктов реакции. Точка эквивалентности представляет собой одну из множества точек, которым отвечает изменение тока в зависимости от количества вносимого в систему реагирующего вещества. Существует два вида амперометрического титрования:

- с одним индикаторным и одним электродом сравнения;
- с двумя индикаторными электродами, идентичными или различной природы.

Электроды могут быть как коррозионно-стойкими, так и нестойкими. Во всяком случае, задается постоянное напряжение между двумя электродами, выбранное соответствующим образом. Иногда можно выбирать напряжение произвольно, замыкая электроды накоротко, например один индикаторный электрод и один электрод сравнения, который навязывает свой потенциал (с точностью до омического падения напряжения).

### 8.3.1. Амперометрическое титрование при постоянном потенциале с использованием одного индикаторного электрода

Принцип этого метода состоит в задании между индикаторным электродом и электродом сравнения постоянной разности потенциалов. Это соответствует приложению к индикаторному электроду постоянного потенциала. Измеряется соответствующий стационарный диффузионный ток  $i$ , отвечающий одному из участвующих в реакции титрования веществ (реагент, продукт или еще остающийся в растворе избыток титруемого вещества). Пусть, например, нужно оттитровать раствор  $\text{Cd}^{2+}$  реагентом В;  $\text{Cd}^{2+}$  восстанавливается на капельном ртутном электроде при потенциалах, соответствующих предельному диффузионному току по  $\text{Cd}^{2+}$ . По мере добавления в раствор реагента В концентрация  $\text{Cd}^{2+}$  и фиксируемый ток (по абсолютному значению) уменьшаются, поскольку  $i^l$  пропорцио-

нален концентрации  $\text{Cd}^{2+}$  в растворе. Так как в точке эквивалентности  $[\text{Cd}^{2+}] = 0$ , то и ток  $i^l = 0$ . Это позволяет определить точку эквивалентности.

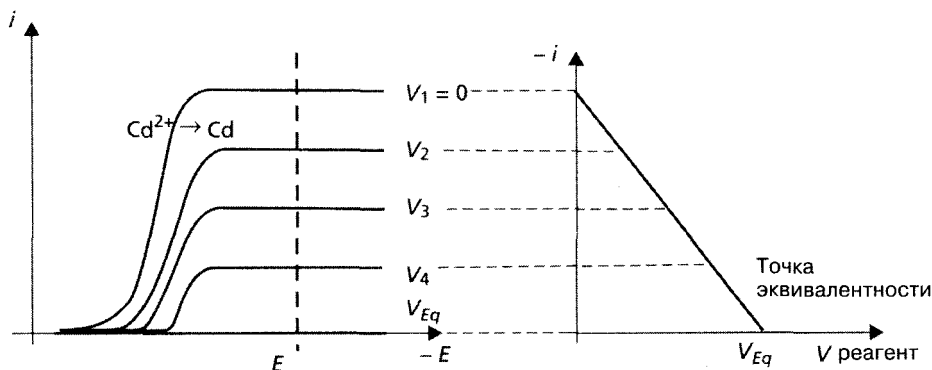


Рис. 8.6. Амперометрическое титрование  $\text{Cd}^{2+}$

Кривые амперометрического титрования  $i = f(V)$  состоят из линейных участков. Это обусловлено тем, что ток  $i^l$  пропорционален концентрации титруемого вещества, которая (пока эффектом разбавления можно пренебречь<sup>2</sup>) линейно изменяется с ростом объема введенного титрующего реактива. Эти линейные участки должны пересекаться в точке эквивалентности. Поскольку реально кривые вблизи точки эквивалентности закругляются вследствие того, что реакция не является строго количественной, эквивалентную точку титрования экспериментально определяют путем экстраполяции линейных участков до их пересечения. Распространены четыре вида амперометрического титрования при постоянном потенциале (рис. 8.7).

- Измеряют предельный диффузионный ток титруемого вещества: на индикаторный электрод накладывают потенциал, при котором только титруемое вещество электроактивно (восстанавливается или окисляется при этом потенциале). Например,  $\text{Pb}^{2+}$  титруется раствором, содержащим ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  (кривая на рис. 8.7, а).
- Наоборот, фиксируют предельный диффузионный ток титрующего реактива. Для этого на индикаторный электрод накладывают потенциал, при котором только титрующий реактив является электроактивным. Например,  $\text{SO}_4^{2-}$  титруется раствором, содержащим ионы  $\text{Pb}^{2+}$  при  $E < -400$  мВ (кривая рис. 8.7, б).

<sup>2</sup>Это, в частности, случай применения достаточно концентрированного раствора титрующего реактива, что позволяет в ходе анализа вводить малый объем этого реактива по сравнению с объемом титруемого раствора.

- При заданном потенциале титруемое вещество и титрующий реактив электроактивны. Например,  $Pb^{2+}$  титруется раствором, содержащим ионы  $Cr_2O_7^{2-}$  при  $E < -600$  мВ (кривая рис. 8.7, в).
- Случай, аналогичный предыдущему, но титрование сопровождается изменением знака тока после прохождения точки эквивалентности. Титруемое вещество окисляется, а титрующий реактив восстанавливается при том же потенциале и на том же индикаторном электроде (кривая рис. 8.7, з).

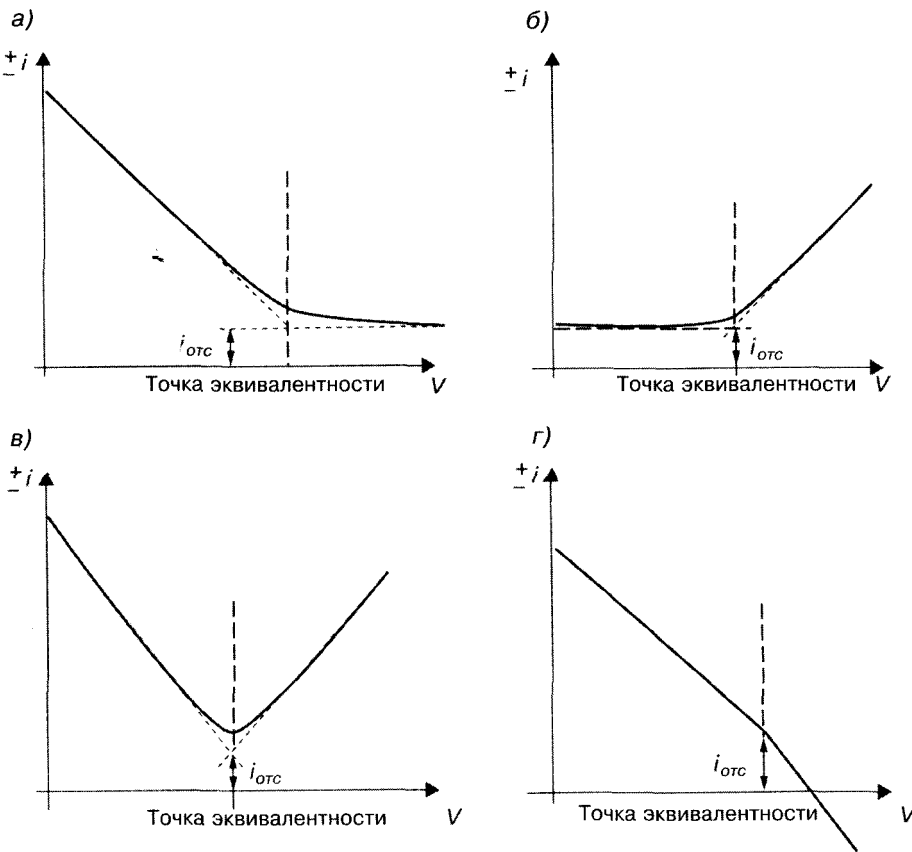


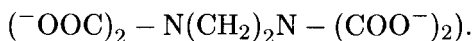
Рис. 8.7. Различные типы кривых амперометрического титрования

### 8.3.2. Аналитические характеристики амперометрического титрования с одним индикаторным электродом

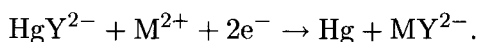
Амперометрическое титрование используется во многих случаях, так как, если само титруемое вещество электрохимически не окисляется или не

восстанавливается, достаточно, чтобы этими свойствами обладали титрующий реактив или продукты реакции. Использование амперометрических индикаторов значительно расширяет область применения метода.

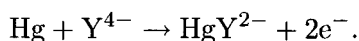
**Пример.** Чтобы провести титрование металлического катиона  $M^{2+}$  раствором, содержащим  $Y^{4-}$ , можно ввести в качестве индикатора комплекс  $HgY^{2-}$  ( $Y^{4-}$  означает этилендиаминтетраацетат-анион — ЭДТА:



До точки эквивалентности измеряется ток, отвечающий реакции:



После точки эквивалентности ток связан с реакцией:



Если индикатор введен в достаточном количестве, чтобы не лимитировать ток, этот ток проходит через ноль в точке эквивалентности.

Принципиальными преимуществами амперометрических методов с одним индикаторным электродом являются:

- высокое быстроедействие: зависимости  $i(V)$  представляют собой полупрямые линии. Поэтому достаточно зафиксировать несколько точек до и после точки эквивалентности, чтобы определить положение этой точки методом экстраполяции;
- возможность работать с сильно разбавленными растворами, чего нельзя было делать, используя классические методы титрования;
- возможность проводить измерения в присутствии других веществ даже в большом количестве, если они не являются электроактивными при заданном потенциале.

С другой стороны, при проведении амперометрического титрования для наложения на электрод заданного потенциала необходимы приборы типа потенциостата.

Чувствительность метода ограничена существованием остаточного тока и требованием, чтобы используемая реакция носила количественный характер. Точность часто ограничена точностью измерения потенциала или заряда (около 1–2 %).

### 8.3.3. Амперометрическое титрование с двумя индикаторными электродами (амперометрическое титрование до «мертвой точки»)

При титровании с двумя идентичными индикаторными электродами на эти электроды накладываются разные условия. Для этого достаточно задать разность потенциалов (небольшую и поддерживаемую постоянной) между электродами (*один из них играет роль анода, другой — катода*) и измерять ток, протекающий между ними в ходе реакции титрования. Из анализа набора кривых  $i = f(E)$ , эволюция которых в ходе редокс-реакции показана на рис. 8.1, можно представить вид получаемых кривых титрования.

#### а) Принцип

Ограничимся амперометрией при малой разности потенциалов между двумя идентичными индикаторными электродами. Поскольку она мала (20–150 мВ), то электроды работают практически при одинаковом потенциале.

**Пример.** Если  $\Delta E = 100$  мВ, то относительно раствора к аноду приложен потенциал  $E_1 = +50$  мВ, а к катоду  $E_2 = -50$  мВ, т.е. при таких значениях потенциалов на аноде происходит окисление, а на катоде — восстановление.

Прохождение тока ( $i \neq 0$ ) возможно только в случае, если раствор содержит одновременно окисленную и восстановленную формы быстрой системы. Если одна из двух форм исчезает или раствор содержит компоненты медленной системы, то  $i = 0$ .

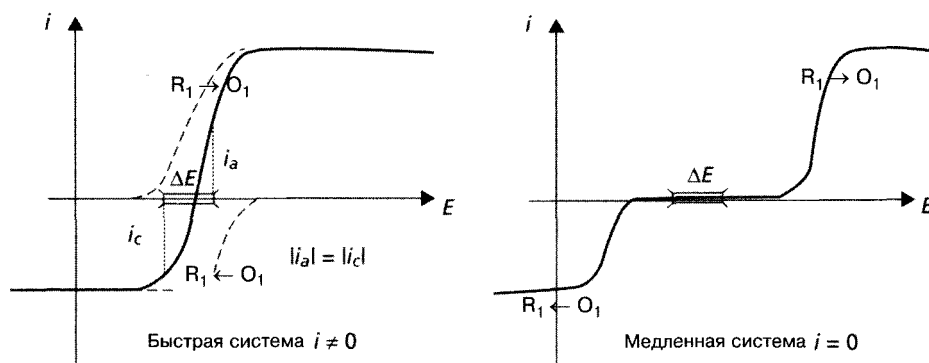


Рис. 8.8. Кривые  $i = f(E)$  для быстрой и медленной систем

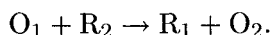
На рис. 8.8 графически представлены различные возможные случаи:



- в наличии окислитель  $O_1$  и восстановитель  $R_1$  быстрой системы ( $i \neq 0$ );
- в наличии только один из компонентов ( $O_1$  или  $R_1$ ) быстрой системы ( $i = 0$ );
- в наличии  $O_1$  и  $R_1$  медленной системы ( $i = 0$ ).

*б) Применение в титровании*

В точке эквивалентности окислительно-восстановительного титрования в растворе всегда будет присутствовать только одна из форм ( $O$  или  $R$  и никогда обе одновременно) быстрой системы. Реакция титрования может быть представлена в виде:



Если обе редокс-пары являются быстрыми, то ток между электродами не будет равен нулю, если в растворе одновременно присутствуют окисленная и восстановленная формы одной и той же пары. Это означает, что точка эквивалентности не достигнута. В точке эквивалентности ток резко падает до нуля. В англоязычной литературе данный метод называется «*Dead stop end point*» (титрование до «мертвой точки»).

**Примечание.** Если раствор содержит окисляющийся на индикаторном электроде при потенциале  $E_1$  восстановитель  $R_1$  и восстанавливающийся на том же электроде при чуть большем потенциале  $E_2$  окислитель  $O_2$ , мы получим кривую, показанную на рис. 8.9. То есть, хотя  $R_1$  и  $O_2$  не принадлежат к одной и той же редокс-паре и на индикаторных электродах не ведут себя как быстрые системы, их взаимное поведение оказывается эквивалентным поведению быстрой системы.

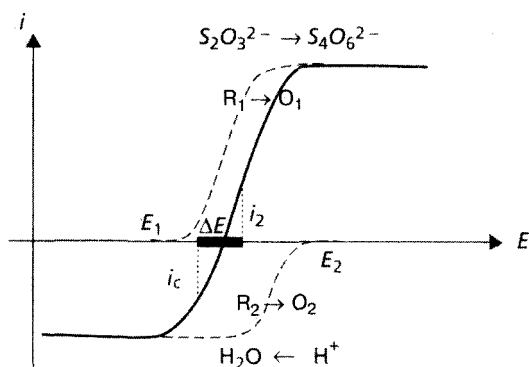


Рис. 8.9. Система, поведение которой эквивалентно поведению быстрой системы

в) *Формы кривых титрования*

Если разность потенциалов между двумя электродами очень мала, измеряемый ток не будет соответствовать предельному току диффузионной стадии (см. рис. 8.8). Он будет меньше, и кривая титрования будет иметь скругленную форму (рис. 8.10).

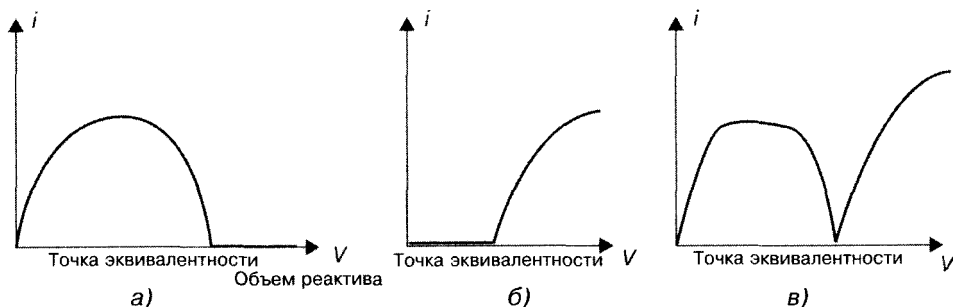
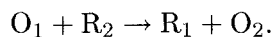


Рис. 8.10. Форма амперометрической кривой для разных типов титрования

$O_1/R_1$	Быстрая	Медленная	Быстрая
$O_2/R_2$	Медленная	Быстрая	Быстрая
Кривая	а)	б)	в)

**Примечание.** При приложенной между двумя индикаторными электродами разности потенциалов ток будет максимальным, когда обе формы  $O$  и  $R$  находятся в растворе в равных количествах. Это случай полуживалентности титрования (при условии, что стехиометрические коэффициенты равны 1). Когда же происходит отклонение от этого соотношения и концентрация одной из форм становится меньше, чем другая, ток снижается.

Различные виды кривых могут быть обобщены следующей записью:

г) *Аналитические характеристики метода*

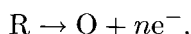
Они подобны характеристикам амперометрии с одним индикаторным электродом при наложенном потенциале в условиях, когда одна из двух редокс-пар  $O_1/R_1$  или  $O_2/R_2$  является быстрой. Это очень простой и очень быстрый метод титрования. Поскольку в этом методе предельный диффузионный ток не измеряется, то нет необходимости строго соблюдать условия перемешивания раствора, постоянства температуры, поверхности электрода и т. п. Точность определения точки эквивалентности будет

зависеть от чувствительности аппаратуры, позволяющей фиксировать нулевой ток.

## 8.4. Кулонометрия

### 8.4.1. Принцип

С помощью кулонометрии определяют количество электричества, расходуемое в ходе электрохимической реакции. Пусть имеется следующая электрохимическая реакция:



Зная количество электричества, т. е. полное количество участвующих в обмене электронов, и число электронов  $n$ , приходящееся на молекулу реактива  $R$ , легко рассчитать количество окисленного восстановителя. Это прямое кулонометрическое определение. И, соответственно, если известно количество исходного вещества  $R$ , определяя количество электричества, участвующего в реакции его окисления, рассчитывают число электронов  $n$ , которое обменивается с молекулой реактива.

В реакции электролиза образуется вещество, химически реагирующее с титруемым веществом. Измеряемое количество электричества связано с количеством анализируемого вещества. Речь идет о кулонометрическом титровании, полном аналоге объемного титрования. Титрующим реактивом является «электрон».

Электролиз в кулонометрии реализуется чаще всего либо при постоянном потенциале, либо при постоянном токе. Условия, необходимые для использования электролиза, те же, что и в прямой кулонометрии при определении  $n$  или в кулонометрическом титровании. Необходимо:

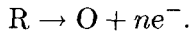
- определить условия электролиза таким образом, чтобы осуществлялась только одна электрохимическая реакция (выход по току составляет 100 %). Знание зависимостей  $i = f(E)$  для всех присутствующих в растворе веществ позволяет обычно подобрать условия, при которых измеряемое количество электричества соответствует только одной исследуемой электрохимической реакции (и никакой другой мешающей реакции). Необходимо также, чтобы это условие — 100 % тока потребляется анализируемым веществом — соблюдалось в течение всего периода измерений;
- сигнализировать об окончании электрохимической реакции в случае прямой кулонометрии или химической реакции в случае кулонометрического титрования.

- определить количество электричества, участвующее в реакции, и рассчитать из этих данных количество прореагировавшего вещества. В этих расчетах используется закон Фарадея: 1 фарадей<sup>3</sup> соответствует  $1/n$  моля потребленного восстановителя или произведенного окислителя. Количество вещества, соответствующее заряду  $Q$ , определяется как  $Q/nF$ .

### 8.4.2. Прямая кулонометрия при постоянном потенциале

#### а) Определение условий электролиза

Рассмотрим электрохимическую реакцию окисления восстановителя:



Зная вольт-амперную характеристику окисления восстановителя на данном электроде, наложим на него такой потенциал, чтобы протекала только приведенная выше реакция (рис. 8.11).

Для того чтобы весь ток потреблялся только в этой реакции, нужно поддерживать приложенный потенциал постоянным. Для этого нужно использовать потенциостат и схему с тремя электродами.

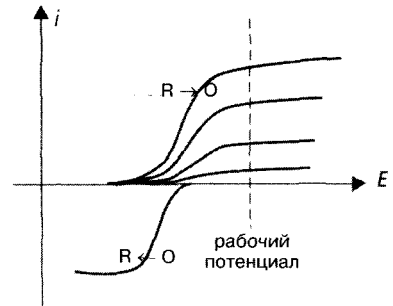


Рис. 8.11. Кривые для выбора потенциала, используемого в кулонометрии

#### б) Изменение тока во времени и фиксация окончания реакции

Для прямого кулонометрического анализа, чтобы иметь максимально возможный ток (рис. 8.11), обычно выбирают потенциал, отвечающий предельному диффузионному току реактива. Тогда уравнение для тока будет иметь вид<sup>4</sup>:

$$i = \frac{dQ}{dt} = nFAmC, \quad (8.1)$$

где  $m$  — скорость подвода восстановителя;  $C$  — его концентрация в растворе в заданный момент времени  $t$ ;  $A$  — площадь электрода.

С другой стороны, закон Фарадея позволяет связать изменение концентрации восстановителя с количеством электричества, проходящим в цепи<sup>5</sup>:

$$dQ = -nFVdC, \quad (8.2)$$

где  $V$  — объем ячейки.

<sup>3</sup> $F = 96\,485$  Кл/моль

<sup>4</sup>Величина тока здесь считается положительной

<sup>5</sup>Здесь также количество электричества считается положительным, так как речь идет о концентрации восстановителя, которая уменьшается.

Из уравнений (8.1) и (8.2) получаем, что ток (как и концентрация восстановителя в растворе) уменьшается с ростом времени по экспоненциальному закону:

$$i = i_0 e^{-t/\tau}, \quad (8.3)$$

где  $i_0 = nFAmC^0$ ;  $\tau = V/mA = V\delta/AD$ ;  $C^0$  — начальная концентрация восстановителя;  $\delta$  — толщина диффузионного слоя.

**Примечание.** Характеристическое время электролиза  $\tau$  тем меньше, чем интенсивнее перемешивание раствора и больше отношение  $A/V$ .

Таким образом, количество электричества в ходе электролиза возрастает как:

$$Q = nFC^0V \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right). \quad (8.4)$$

Завершение анализа ( $C = 0$ , т. е.  $i = 0$ ) достигается за время, теоретически равное бесконечности, а количество необходимого для этого электричества составляет  $Q_0 = nFC^0V$ . Однако можно остановить анализ, когда ток достигает достаточно малых значений. Например, если принята погрешность 0,1 %, электролиз может быть остановлен при остатке анализируемого вещества в растворе не более чем 1/1000 начальной концентрации, т. е. при  $i = i_0/1000$ .

Таким образом, методика проведения электролиза состоит в следующем. Ячейку заполняем фоновым электролитом. На электрод с использованием трехэлектродной схемы (здесь это необходимо, так как омическое падение напряжения существенно) накладываем потенциал, определенный из кривых  $i = f(E)$ . Ожидаем, пока при заданном потенциале и постоянном перемешивании ток не стабилизируется на уровне фонового тока. Затем при выбранном значении потенциала электрода добавляем в раствор реактив. Ток быстро возрастает, проходит через максимум, затем медленно снижается по экспоненциальному закону (рис. 8.12). При достижении током значения фонового тока (0,1 % максимального тока), можно считать электролиз количественно завершенным и остановить процесс.

в) *Определение полного количества электричества*

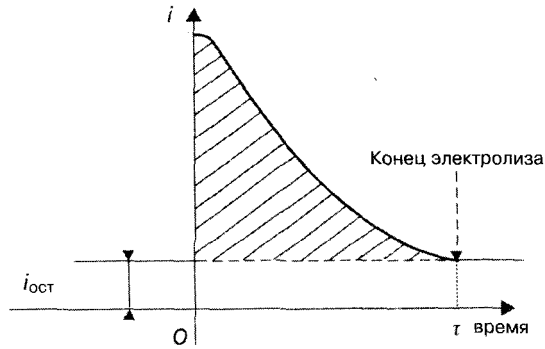
Построив график зависимости  $\lg i$  от времени, получим прямую, которая отсекает на оси ординат отрезок, равный  $\lg i^0$  (откуда определяется  $i^0$ ), и имеет наклон, равный  $-1/\tau$ . Итак:

$$i_0 = \frac{Q_0}{\tau} = nFAmC^0. \quad (8.5)$$

Таким образом, можно рассчитать величину  $Q_0 = nFVC^0$ , даже не доводя реакцию до конца. То, что данный метод позволяет избежать необходи-

мости проведения электролиза до полного завершения, делает его очень привлекательным. Однако на практике это не используется из-за невозможности точного определения значения  $i_0$  вследствие возрастания тока в начале электролиза. С другой стороны, соответствие между наблюдаемой и теоретической (8.3) зависимостями не всегда можно проверить. Экспериментальный ток часто подвержен колебаниям по отношению к теоретической зависимости из-за неустойчивости диффузионного режима.

**Рис. 8.12.** График изменения тока от времени в ходе электролиза



*Электроаналитическое определение заряда:  
химический кулонометр*

Поместим последовательно с электрической цепью электролизную ячейку, через которую будет протекать тот же ток за то же время. В этом случае изменения на каждом из электродов будут соответствовать тому же количеству электричества  $Q$ , что и в кулонометре. Затем в дополнительной ячейке можно реализовать известную электрохимическую реакцию, осуществляемую со 100 %-й эффективностью, определить эти изменения и пересчитать их в прошедший в электрической цепи заряд.

**Пример.** Примером может быть уменьшение массы окисляемого серебряного электрода или прирост массы осаждаемого серебра (кулонометр на основе азотнокислого серебра: 1 фарадей соответствует 107,9 г. серебра) или другого металла; объем водорода и кислорода, которые выделяются при электролизе воды, и т. д.

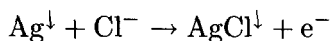
*Применение в электронике: электронные интеграторы*

Последовательно включенная электролизная ячейка является интегратором и позволяет проводить прямые измерения количества электричества  $Q$ .

*г) Аналитические характеристики метода*

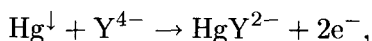
Область применения кулонометрии в сочетании с методом полярографии (для кулонометрии на ртутном электроде) и с вольтамперометрией

на твердых электродах (Pt, Fe, Ag и т. д.) чрезвычайно широка. Потребление веществ при электролизе касается не только акцепторов или доноров электронов, но также и других веществ, участвующих в электрохимической реакции. Например, окисление



позволяет с помощью кулонометрии определять количество хлорид-ионов в растворе (из расчета 1 моль  $\text{Cl}^{-}$  на 1 фарадей).

Аналогично, окисляя ртуть в соответствии с реакцией



кулонометрически можно количественно определять этилендиаминтетраацетат-ионы (из расчета 0,5 моль на 1 фарадей).

Выбор потенциала часто позволяет реализовать исследуемую реакцию даже при наличии посторонних веществ (селективность). Кроме того, для повышения избирательности имеется много возможностей для смещения кривых  $i = f(E)$  вдоль оси потенциалов (например, используя комплексообразование).

Какими бы ни были меры, принимаемые для повышения чувствительности, она ограничена величиной и воспроизводимостью фонового тока. В некоторых случаях чувствительность можно повысить, предварительно накапливая вещество в виде металла или концентрированной амальгамы, а затем провести кулонометрическое определение при последующем анодном растворении металла.

Точность измерений зависит от точности определения количества электричества, необходимого для полного окисления или восстановления вещества. Пусть имеем  $Q = Q_{\text{полный}} - Q_{\text{остаточный}}$ . Здесь  $Q_{\text{полный}}$  — полное количество электричества, потребляемое в течение электролиза определяемого вещества;  $Q_{\text{остаточный}}$  — количество электричества, потребляемое при тех же условиях в отсутствие этого вещества. При больших количествах определяемого вещества второй член в выражении для  $Q$  пренебрежимо мал по сравнению с первым. В этом случае точность определения будет исключительно функцией используемого метода измерений. Если же вторым членом пренебрегать нельзя, точность определения будет функцией воспроизводимости величины  $Q_{\text{остаточный}}$ . Химические кулонометры позволяют определять количество электричества, превышающее 10 Кл, с точностью  $\pm 0,1\%$ . Электронные интеграторы обеспечивают точность, зависящую от аппаратурных возможностей ( $\pm 1$  Кл с точностью 0,1 %).

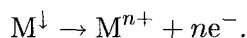
Кулонометрия может рассматриваться как самый точный из электроаналитических методов. С использованием некоторых предосторожностей с ее помощью можно достичь точности 0,1–0,2 %. Метод характеризуется очень высокой чувствительностью — предел обнаружения веществ

составляет  $10^{-11}$  моль ( $10^{-6}$  Кл). Принципиальные недостатки состоят в длительности эксперимента (часто многие десятки минут), а также деструкции определяемого вещества.

### 8.4.3. Прямая кулонометрия при постоянном токе

#### а) Принцип

Рассмотрим случай проведения электролиза находящегося на электроде твердого вещества (металл, оксид или нерастворимая соль) при постоянном токе. Пусть идет, например, окисление металла по схеме:



Зафиксируем ток на уровне значения  $i_0$  (рис. 8.13).

В конце реакции, когда последние порции металла при заданном токе, равном  $i_0$ , будут окислены, электроны в электрическую цепь начнут поставляться за счет реакции окисления воды. Это вызовет резкий скачок потенциала от  $E_1$  к  $E_2$  (рис. 8.14).

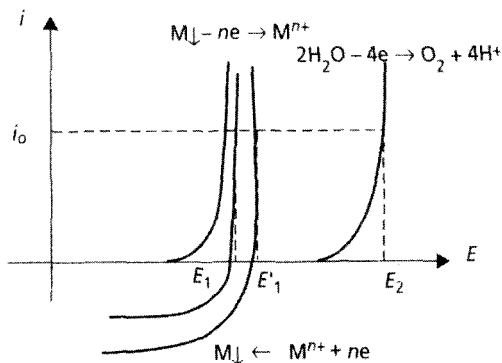


Рис. 8.13. Кулонометрия при постоянном токе

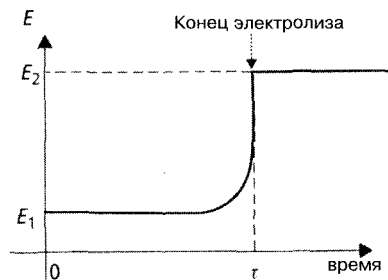


Рис. 8.14. Зависимость потенциала от времени в ходе электролиза при постоянном токе

Аналогичные процессы и зависимости можно наблюдать при восстановлении осадка в виде оксида до металлического состояния или до оксида с более низкой степенью окисления. Таким способом можно определить толщину слоя оксида на поверхности металла. Метод используется для проведения обратного анализа: известное количество металла осаждается на платиновом электроде, затем часть металла химически растворяется в реакции с окислителем, количество которого требуется определить. Количество оставшегося металла определяют кулонометрией при постоянном токе. Разница между начальным и оставшимся количеством металла характеризует количество анализируемого вещества.



**Пример.** Определение количества  $\text{Fe}^{3+}$  с помощью меди. Осаждаем медь. Она реагирует с  $\text{Fe}^{3+}$  ( $2\text{Fe}^{3+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+}$ ). Затем кулонометрией при постоянном токе определяем количество меди, оставшейся после ее окисления. Это позволяет определить количество  $\text{Fe}^{3+}$ .

**Примечание.** Предположим, что кулонометрия проводится не при постоянном потенциале, а при постоянном токе. В этом случае бывает трудно установить электрохимическую реакцию, которая протекает в системе, что делает метод неприменимым. Действительно, пусть окисляется  $\text{Fe}^{2+}$  (рис. 8.15).

По мере протекания реакции концентрация  $\text{Fe}^{2+}$  уменьшается, и соответствующая площадка предельного диффузионного тока снижается. В результате возникнет ситуация, при которой предельный диффузионный ток  $i^l$  по ионам  $\text{Fe}^{2+}$  станет меньше заданного  $i_0$ . С этого момента начнется процесс окисления другого вещества, которому будет отвечать ток  $i_0 - i^l$ . Это будет, например, окисление растворителя (рис. 8.15). Данного осложнения можно было бы избежать, если задавать очень малые токи — 1 или 0,1 % начального тока и останавливать реакцию на уровне 1 или 0,1 % погрешности. Но в таком случае процесс потребовал бы чрезвычайно большого времени.

#### 8.4.4. Кулонометрическое титрование

а) Принцип

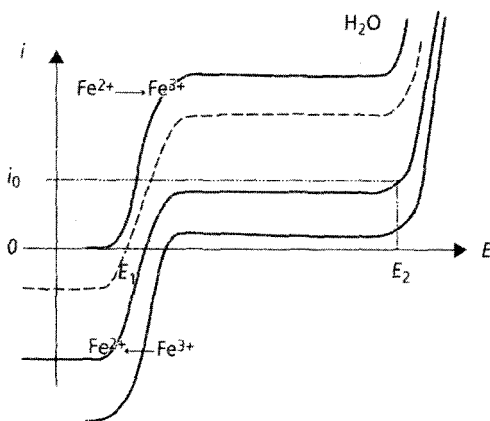
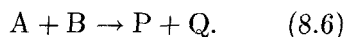
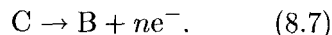


Рис. 8.15. Кулонометрия при постоянном токе для реакции  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$

Пусть раствор содержит вещество А, количество которого требуется определить. Мы хотим его оттитровать реактивом В согласно реакции:



Вместо того чтобы последовательно вводить в раствор титрующий реактив В, его можно создавать путем электролиза, например окислением вещества С:



Добавим вещество С в раствор, содержащий А, и введем этот рас-

твор в одно из отделений электролизной ячейки с соответствующими электродами. После замыкания электрической цепи С будет окисляться по реакции (8.7) в В, а В будет реагировать с А. Реакция (8.6) закончится за разумное время, если ток электролиза будет достаточно большим (электрод с большой поверхностью). Как и в прямой кулонометрии, выход по току должен быть 100 %. Можно проводить процесс либо при постоянном токе, либо при постоянном потенциале. Однако определение количества электричества более просто выполнять при электролизе постоянным током. Обычно используются условия, при которых возможен электролиз при постоянном токе. Тогда количество добавляемого реактива пропорционально времени электролиза. Число молей потребленного реактива составляет  $i_0 t / nF$ . Время электролиза достаточно измерять с помощью хронометра.

Окончание химической реакции легко зафиксировать, используя те же методы, которые обычно применяются при объемном титровании с цветными индикаторами, в потенциометрическом, амперометрическом титровании и т. д.

*б) Характерные особенности кулонометрического титрования*

Если рассматривать в качестве недостатка метода кулонометрического титрования то, что для его реализации необходимо более дорогие оборудование и материалы (источник постоянного тока, хронометр, включение которого должно быть синхронизировано с запуском источника, электроды и т. д.), чем простая бюретка, то надо отметить и его большие преимущества по сравнению с объемным титрованием:

- измерение времени — процесс более точный, чем измерение объема;
- образование титрующего реактива по мере необходимости, что позволяет использовать менее стабильные или менее опасные в работе реактивы, такие как  $\text{Cu}^{\text{I}}$ ;  $\text{Ag}^{\text{II}}$ ;  $\text{Ti}^{\text{III}}$ ;  $\text{U}^{\text{V}}$ ;  $\text{Br}_2$  и т. д.;
- отсутствие разбавления раствора в ходе титрования и особенно отсутствие необходимости готовить эталонные титрующие реактивы (значение  $i_0$  определяется более точно, чем титр раствора);
- точность введения малых количеств реактивов: никаких трудностей не представляет приготовление  $10^{-9}$  моль реактива с погрешностью 0,2 % (например, 1 мкА в течение 100 с, обе эти величины легко определяются с точностью 0,1 %).

Таким образом, кулонометрия очень хорошо подходит для проведения микроаналитического титрования.

## 8.5. Электрогравиметрический анализ

Электрохимическое разделение осуществляется осаждением металла, оксида или нерастворимой соли на поверхности электрода, часто путем последовательного прохождения соответствующих реакций. Это очень важная область электрохимического анализа. При проведении электрохимического разделения получаемые осадки обычно взвешиваются. Соответствующий метод называется электрогравиметрическим анализом. Его принципы и пути реализации мало отличаются от рассмотренных в кулонометрии. В этом методе нет необходимости иметь 100 %-ный выход по току, поскольку ток не измеряется. Скорее важна селективность. Электролиз чаще всего осуществляется при контролируемом потенциале, что позволяет выбирать нужную электрохимическую реакцию. Не является затруднением и то, что одновременно с выделением на электроде целевого продукта идет электролиз других присутствующих в растворе веществ. Важно лишь, чтобы продукты превращения последних не осаждались на электроде, а являлись либо растворимыми, либо газообразными веществами.

### 8.5.1. Определение условий электролиза

В быстрых системах ( $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  и т. д.) можно приближенно предвидеть оптимальные условия электролиза, исходя из равновесных потенциалов систем. Но для более точного определения этих условий (интенсивность перемешивания, температура, природа электродов, ток и длительность электролиза) и учета возможностей аппаратуры, используемой при проведении электролиза, предпочтительно располагать кривой  $i = f(E)$ . Если нужно разделить два металлических катиона, например  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , нужно оперировать с контролируемым потенциалом.

**Пример.** Зафиксируем потенциал платинового электрода на уровне +0,5 В (относительно насыщенного каломельного электрода). Это значение отвечает площадке предельного диффузионного тока по ионам  $\text{Ag}^+$ , а ионы  $\text{Cu}^{2+}$  при этом потенциале не восстанавливаются.

В общем, принципы этого метода те же, что и в случае кулонометрии с контролируемым потенциалом.

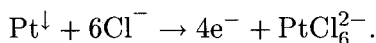
### 8.5.2. Фиксирование потенциала с помощью дополнительной системы

Иногда зафиксировать потенциал электрода при проведении осаждения можно не путем изменения тока от источника (гальваностата), а более

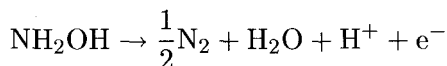
простым способом. Для этого в раствор вводится вещество<sup>6</sup>, при электролизе которого не образуется осадок, а получается растворимый или газообразный продукт, и, кроме того, вводимое вещество препятствует электролизу важных компонентов раствора.

### Примеры.

- Если для количественного анализа нужно выделить на аноде свинец в виде  $PbO_2$ , следует исключить выделение на катоде части свинца в виде металла. Для этого необходимо контролировать потенциал катода. Можно добавить в раствор в избытке соль меди. В результате потенциал катода будет зафиксирован процессом восстановления  $Cu^{2+}$ , и даже при большом токе будет исключена возможность восстановления  $Pb^{2+}$  до  $Pb$ .
- Если катодный потенциал контролируется, можно проводить восстановление ионов  $Ag^+$  до металла в присутствии  $Cu^{2+}$ . Контроль осуществляется добавлением в раствор соли железа. Даже если процесс протекает при очень большом токе, одновременно с  $Ag^+$  будут восстанавливаться ионы  $Fe^{3+}$ , а не  $Cu^{2+}$ . В этом случае образующиеся ионы  $Fe^{2+}$  будут снова окисляться на аноде<sup>7</sup>, что позволит поддерживать концентрацию  $Fe^{3+}$  постоянной.
- Если процесс проводится в хлоридной среде, что бывает довольно часто, платиновый анод может быть окислен по реакции:



Чтобы этого избежать, в раствор добавляют восстановитель, который окисляется легче, чем платина, и который не вносит, как и продукты его окисления, никаких осложнений. Используют, например, гидросиламин:



или гидразин:



Добавление этих веществ является общим методическим приемом, используемым для того, чтобы исключить мешающую анодную (или катодную) реакцию. В случае электролиза металлического катиона при контролируемом потенциале одновременно с осаждением металла на катоде,

<sup>6</sup>Такие вещества называют деполаризаторами (вещество, не позволяющее электроду поляризоваться).

<sup>7</sup>Заметим, что осаждению меди из раствора препятствуют ионы  $Fe^{3+}$ , так как они восстанавливаются при более положительных, чем ионы  $Cu^{2+}$ , потенциалах, и их концентрация не убывает (за их восстановлением следует окисление на аноде с образованием  $Fe^{3+}$ ).

на аноде может протекать окисление этого катиона и осаждение нерастворимого оксида ( $\text{PbO}_2$ ).

Таким образом, если требуется провести количественное осаждение металла на катоде, следует исключить осаждение его оксида на аноде. Добавление гидразина или концентрированного гидроксилamina, которые окисляются с выделением азота, фиксирует потенциал анода и не позволяет ему сместиться до значений, необходимых для осаждения оксида.

### **Отступление 8.1. Разделение катионов электролизом на ртутном катоде**

Этот метод наиболее часто используется для извлечения в элементарном виде определенных катионов, присутствующих в растворе в значительных количествах, не затрагивая при этом остающиеся в растворе следовые количества других катионов. Например, таким образом можно отделить 4 г кадмия от 0,3 г цинка. Реже этот метод используется для выделения элементов в целях их количественного анализа. После электролиза элемент отделяется от ртути с помощью перегонки или переводится в раствор путем окисления, которое можно провести при контролируемом потенциале. Высокое перенапряжение реакции выделения водорода на ртути позволяет проводить извлечение при достаточно отрицательных потенциалах без интенсивного выделения водорода. Образование амальгам благоприятствует выделению некоторых металлов.

Процессы разделения протекают быстро. С использованием классической аппаратуры при токе 4 А из раствора можно выделить 1 г меди или железа примерно за 1 час. Без контроля потенциала так выделяют (в среде 0,05M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ): Fe, Cu, Co, Zn, Ge, Ag, Cd, In, Sn, Cr, Mo, Pb, Si, Se, Te, Os, Tl, Hg, Au, Pt, Ir, Rh, Pd; трудно выделить Mn. Количественно не выделяются Ru, As, Sb. В растворе остаются: Al, B, Be, Na, Nb, W, редкоземельные элементы, Ti, Zr, Th, U, V, Pu. Ионы некоторых из этих элементов переходят в ионы с более низкой степенью окисления, например Ti(IV), Ti(III), U(V), U(III).

Селективность можно увеличить, если процесс проводить при контролируемом потенциале. Выбор потенциала делается на основе анализа полярографических кривых на капельном ртутном электроде. Если потенциалы полуволн разряда двух ионов различаются минимум на 250–300 мВ, можно выбрать потенциал, отвечающий площадке предельного диффузионного тока наиболее легко восстанавливающегося элемента, и осуществить количественное разделение. Можно, например, поддерживая соответствующий потенциал, выделить кадмий и оставить ионы  $\text{Zn}^{2+}$  в растворе.

### 8.5.3. Характерные особенности метода

Это очень старый метод. В настоящее время, учитывая широкие возможности современных методов разделения, он, за исключением нескольких особых случаев, практически не применяется. Однако возможности этого метода значительны. Он может быть очень быстрым, особенно если процесс проводить при сильном перемешивании. Можно, например, выделить 200 мг меди за 3–4 мин. Он позволяет в некоторых случаях выделить очень малые (следовые) количества элемента. Наконец, учитывая современные возможности автоматического контроля потенциала, методические приемы, используемые при реализации данного метода, вполне сопоставимы с теми, которые применяются в других способах разделения.

## Литература

- BARD A. J., FAULKNER L. R. — *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*. 2<sup>nd</sup> ed. Wiley, 2000.
- CHARLOT G., BADOZ-LAMBLING, TREMILLON B. — *Les méthodes électrochimiques d'analyses*. Masson, 1959.
- DAUMARIE F., GOUBARD., GRIEDMAR P., SADRI S. — *La chimie au CAPES, préparation méthodique aux épreuves écrites, 1. Chimie physique et organique*. Hermann, 2000.
- MACHTINGER M., MOLINA R. — *Techniques de l'Ingenieur (Analyse et caractérisation)* PE 2 185.
- SKOOG, WEST, HOLLER — *Chimie Analytique*. De Boeck, 1977, chap. 19–20.
- ZANN D. — *Méthodes électrochimiques de détection du point équivalent*. Bulletin de l'Union des Physiciens, Juin 1966, Vol. 90.

# ГЛАВА 9

## СТАЦИОНАРНЫЕ МЕТОДЫ

В гл. 6 мы рассматривали вольт-амперные характеристики обратимых, квазиобратимых и необратимых редокс-систем в стационарном режиме. Этот режим позволяет получить характеристики, математическое описание и анализ которых существенно упрощается. В данной главе мы займемся описанием методов, позволяющих реализовать режим стационарной диффузии. Глава подразделяется на два основных раздела: вольт-амперометрия на вращающемся электроде или на ультрамикрoэлектроде и полярография, в которой рассматриваются вопросы применения капельных ртутных электродов. Кроме того, в последней части главы мы на конкретных примерах дадим обобщение методам и другой информации, приведенной в данной главе.

### 9.1. Вольтамперометрия в стационарном режиме на твердом электроде

На электродах, по крайней мере миллиметрового размера<sup>1</sup>, достижение стационарного режима диффузии происходит путем установления конвективного движения электроактивных частиц. Действительно, сама диффузия не может обеспечить достаточно быстрый подвод электроактивных частиц к электроду и установление стационарного режима за время обычных измерений (несколько секунд).

Можно оценить по порядку величины скорости развертки потенциала, необходимые для получения стационарного электрохимического отклика при заданных условиях диффузии. Для этого исходят из соотношения<sup>2</sup>:

$$v \ll RTD/nF\delta^2.$$

Поскольку с ростом времени в чисто диффузионном режиме  $\delta$  увеличивается, очевидно, что условия для  $v$  становятся еще более ограниченными.

<sup>1</sup>Электрод миллиметрового размера называют микроэлектродом в противоположность электродам больших размеров (несколько сантиметров), используемых, в частности, в промышленном электролизе. Электрод микронного размера называют ультрамикрoэлектродом (УМЭ).

<sup>2</sup> $(nFv/RT)$  — характеристическое время, связанное с вольтамперометрическим экспериментом.

Так, при  $D = 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с и  $\delta = 100$  мкм нужно, чтобы  $v \ll 2,5$  мВ/с, что трудно совместить с разумными временами измерений.

Осуществление конвективного переноса требует приведения в относительное движение электрода и электролита. Существует два принципиальных метода реализации такого движения: либо перемешивание жидкости (посредством, например, магнитной мешалки), либо приведение в движение электрода, например его вращение. Последнее положено в основу метода вращающегося дискового электрода, функционирование которого мы рассмотрим подробнее ниже.

### 9.1.1. Вращающийся дисковый электрод

Вращающийся дисковый электрод представляет собой устройство, состоящее из металлического стержня (Pt, Ag, стеклоуглерод и т. д.) диаметром 1–2 мм, который вставлен в изолирующую матрицу (тефлоновую втулку). Электрод в сборе имеет форму цилиндра диаметром до нескольких сантиметров, а область контакта с электролитом имеет форму диска диаметром, определяемым сечением металлического стержня. Внешний двигатель позволяет привести электрод во вращение с угловой скоростью  $\omega = 2\pi f$ , где  $f$  — частота вращения (об/с). Скорость вращения регулируется потенциометром и меняется обычно от нескольких оборотов до нескольких десятков оборотов в секунду.

На рис. 9.1 показан вращающийся дисковый электрод и линии потока жидкости, вызванные вращением электрода. При вращении жидкость вблизи поверхности электрода выдавливается от центра на периферию, в результате чего происходит втягивание и направление к его центру потока жидкости, перпендикулярного поверхности электрода. Вблизи поверхности создается стационарный диффузионный слой толщиной в несколько микрон.

Точное аналитическое выражение для потока жидкости к электроду получается путем решения уравнения Навье–Стокса. С его помощью можно получить профиль скорости движения жидкости вблизи электрода. Кочрэн и Левич<sup>3</sup> получили приближенное выражение для составляющей скорости, перпендикулярной к поверхности электрода:

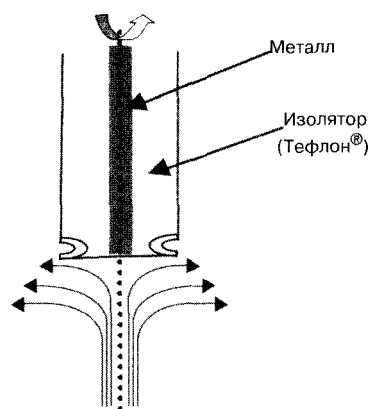


Рис. 9.1. Схематический вид вращающегося дискового электрода и линии потока жидкости, вызванные вращением

<sup>3</sup>V. G. Levich (1917–1987) — российский физико-химик.



$$v_x = -\theta x^2 \quad \text{для} \quad x \ll \sqrt{\frac{\nu}{\omega}}; \quad (9.1)$$

$$\theta = 0,51\omega^{3/2}\nu^{-1/2}D^{-1/3},$$

где  $\nu$  — кинематическая вязкость среды;  $\omega$  — угловая скорость вращения. Отсюда, подставляя во второе уравнение Фика (5.19) выражения для потока в отсутствие миграции, определяемой по уравнению Нернста — Планка (5.4), для стационарных условий получаем:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \theta x^2 \frac{\partial C}{\partial x} = 0. \quad (9.2)$$

Решение уравнения (9.2) при обычных граничных условиях (5.23) дает следующее выражение для потока к электроду:

$$J^{el} = 0,62\omega^{1/2}\nu^{-1/6}D^{2/3}(C^{el} - C^S). \quad (9.3)$$

Уравнение (9.3) показывает, что ток  $i = \pm nFAJ^{el}$  стремится к предельному значению, которое пропорционально объемной концентрации  $C^S$  электроактивных частиц в растворе и корню квадратному из скорости вращения электрода.

*Примечание.* Последнее обстоятельство может быть критерием того, что мы имеем дело с системой, в которой ток лимитируется стационарной диффузией, а не другой стадией процесса (переносом заряда или химической реакцией; см. подпараграф 9.3.1).

Следует напомнить, что предельный ток реально достигим только при достаточно малой скорости развертки потенциала, при которой сохраняется режим стационарной диффузии во время записи кривой  $i(E)$ .

Подставляя выражение для потока в общее уравнение стационарной диффузии (5.26), для скорости подвода получим следующее соотношение:

$$m = 0,62\omega^{1/2}\nu^{-1/6}D^{2/3} = 1,55f^{1/2}\nu^{-1/6}D^{2/3}. \quad (9.4)$$

**Пример.** Для частиц в водном растворе ( $\nu = 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с;  $D \approx 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с) получаем  $m = 1,5 \cdot 10^{-3} f^{1/2}$ , т. е.  $m = 2 \cdot 10^{-2}$  см/с при 200 Гц.

Используя модель диффузионного слоя Нернста (см. гл. 5, подпараграф 5.4.1), приходим к следующему выражению для толщины стационарного диффузионного слоя (уравнение Левича):

$$\delta = \frac{D}{m} = 1,61\omega^{-1/2}\nu^{1/6}D^{1/3} = 0,64f^{-1/2}\nu^{1/6}D^{1/3}. \quad (9.5)$$

Уравнение (9.5) показывает, что скорость вращения электрода является параметром, позволяющим экспериментально менять толщину диффузионного слоя и, как следствие, скорость переноса вещества.

**Пример.** Для частиц в водном растворе ( $\nu \approx 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $D \approx 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ) получаем  $\delta = 5 \text{ мкм}$  при 200 Гц и  $\delta = 20 \text{ мкм}$  при 10 Гц.

**Примечание 1.** Толщину стационарного диффузионного слоя (слоя Нернста) не следует путать с толщиной граничного гидродинамического слоя  $\delta_R$  (слоя Прандтля). Примерное соотношение между ними  $\delta_R \approx 20\delta$ .

**Примечание 2.** При выводе приведенных выше уравнений использовался ряд предположений: отсутствие краевого эффекта (малый размер диска по сравнению с размером изолирующей оболочки, иначе возникает диффузионный поток, не перпендикулярный электроду); полубесконечная диффузия (размеры ячейки велики по сравнению с электродом) и главное — ламинарный режим течения жидкости. Последнее условие требует, чтобы число Рейнольдса  $Re = r^2\omega/\nu$  не превосходило  $10^5$ , т. е. для  $r = 1 \text{ см}$   $f < 150 \text{ Гц}$ , где  $r$  — внешний радиус электрода.

### 9.1.2. Ультрамикроэлектроды

Одним из основных преимуществ ультрамикроэлектродов (УМЭ) является возможность реализовать стационарный диффузионный режим в электрохимической системе без конвекции. Это возможно, если сферическая диффузия (или полусферическая в нашем случае) превосходит плоскую диффузию.

В условиях полусферической диффузии к электроду с радиусом  $r_0$  выражение для потока определяется уравнением (5.31):

$$J^{\text{el}} = \pm D(C^{\text{S}} - C^{\text{el}}) \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} + \frac{1}{r_0} \right], \quad (9.6a)$$

что для соответствующего тока дает:

$$i = \pm nFAJ^{\text{el}} = \pm 4\pi nr_0^2 FD(C^{\text{S}} - C^{\text{el}}) \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} + \frac{1}{r_0} \right]. \quad (9.6b)$$

Согласно (9.6b) ток является суммой двух составляющих: первая зависит от времени и вызвана полубесконечной диффузией к плоскости; вторая от времени не зависит и вызвана полусферической диффузией. Очевидно, что при значениях  $r_0$ , меньших определенной величины, первым членом по сравнению со вторым можно пренебречь, и, таким образом, зависимость от времени исчезает. В этом случае достигается стационарный режим. При  $r_0 \ll (\pi Dt)^{1/2}$  ток стремится к предельному значению:

$$i^{\text{el}} = \pm 4\pi nFD r_0 C^{\text{S}}. \quad (9.7)$$

**Примечание 1.** Сопоставляя это выражение с общим выражением для предельного тока при стационарной диффузии (5.27), получим:

$$m = \frac{D}{r_0}. \quad (9.8)$$

Радиус электрода играет роль характерной толщины диффузионного слоя, аналогичного толщине слоя Нернста  $\delta$  в условиях плоской диффузии.

**Примечание 2.** В случае дискового УМЭ получаем аналогичное выражение для тока с коэффициентом  $\pi$ .

Данное уравнением (9.7) выражение для тока справедливо при постоянном потенциале, который устанавливается при проведении хроноамперометрического эксперимента. В вольтамперометрии аналитическое решение является более сложным, так как следует учитывать зависимость от времени потенциала электрода и, следовательно, концентрации  $C^{el}$ . Простое рассуждение показывает, что для получения стационарного режима на УМЭ с заданным радиусом на скорость развертки должно накладываться определенное условие, при котором кривая  $i(E)$  будет иметь вид ступеньки. Это условие выглядит следующим образом:

$$v \ll \frac{RTD}{nFr_0^2}.$$

Очевидно, что чем меньше размеры УМЭ, тем в более широком диапазоне скоростей развертки будет соблюдаться условие стационарности.

### Отступление 9.1. Применение УМЭ

УМЭ появились в конце 70-х годов благодаря работам Уайтмана<sup>4</sup> (университет Северной Каролины, Chapel Hill). Первая идея относилась к миниатюризации электродов для их имплантации в живую ткань для детектирования веществ, интересующих биологов (в частности, NO). С другой стороны, когда площадь электрода сильно уменьшается, достаточно очень малого тока (порядка наноампер) для детектирования градиентов концентрации, идентичных измеряемым с миллиметровыми электродами, так как градиент концентрации пропорционален потоку, т.е. току. Кроме того, УМЭ имеют важное преимущество, связанное с омическим падением потенциала. Уменьшение тока в 1000 раз позволяет без искажения сигнала использовать среду с в 1000 раз большим сопротивлением. Это позволяет при проведении исследований избавиться от нежелательного добавления в биологические среды фонового электролита. Если уменьшить исследуемый объем, то можно определять интересующую нас концентра-

<sup>4</sup><http://www.chem/unc.edu/people/faculty/wightmanrm/rmwindex/html>

цию при наличии очень малого числа молекул. Так, в  $1 \text{ мкм}^3$  достаточно иметь около 600 молекул, чтобы концентрация составила  $1 \text{ мкмоль/л}$ , а это та концентрация, которая полностью соответствует чувствительности приборов электрохимического детектирования. Аматоре с коллегами<sup>5</sup> (Высшая нормальная школа) показали, что УМЭ можно использовать для детектирования потоков химических веществ, выделяемых клеткой во время процесса окислительного стресса. Эмиссия малого числа молекул может быть легко детектирована амперометрией, что позволяет лучше понять механизм окислительного стресса.

## 9.2. Полярографические методы

Термином *полярография* обозначают совокупность методов получения вольтамперных зависимостей при использовании капающего ртутного электрода (КРЭ). С точки зрения формы прилагаемого к электроду сигнала полярография не отличается от других методов вольтамперометрии. Основное отличие состоит в природе самого электрода<sup>6</sup>.

### 9.2.1. Преимущества полярографического метода

КРЭ имеет ряд особенностей, которые позволяют использовать полярографию в тех областях, где твердые электроды не применяются.

- Электрод является жидким при температуре окружающей среды и представляет собой капли, которые способны периодически обновляться. По сравнению с твердыми электродами в случае КРЭ отсутствуют проблемы, связанные с неоднородностью поверхности, изменением поверхности при адсорбции различных веществ и т. д. Природа поверхности электрода в ходе измерения вольтамперограммы не меняется, обеспечивая хорошую воспроизводимость. С другой стороны, осложнением при использовании КРЭ является изменение площади электрода в ходе измерений. Это приводит к вкладу емкостного тока (см. ниже) в измеряемый ток.
- Ртуть способна создавать с металлами ряд сплавов, называемых амальгамами. В результате частичной растворимости  $M$  в электроде изменяется редокс-потенциал пары  $M^{n+}/M_{(Hg)}$ , что приводит к изменению реакционной способности металлов.
- Ртуть является легко окисляемым металлом, особенно в присутствии анионов, образующих комплексы с катионом  $Hg_2^{2+}$  (хлориды,

<sup>5</sup><http://www.chimie.ens.fr/w3amatore/index.html>

<sup>6</sup>Методы вольтамперометрии и полярографии подобны с точки зрения задаваемых сигналов (развертка потенциала, ступенька, импульсы и т. д.).

сульфаты и т. д.). Результатом этого является существенное сокращение с анодной стороны области потенциалов применения КРЭ по сравнению с твердыми электродами. В противовес этому, ртуть является металлом, на котором заторможен процесс восстановления воды до молекул водорода. На ртути это очень медленная реакция. Отсюда следует, что область потенциалов применения ртутного электрода для электроаналитических целей в водных растворах расширена с катодной стороны, т. е. потенциал восстановления молекул воды смещен в отрицательную сторону. Конкретно, область электроактивности воды на КРЭ смещена на величину около 1 В в сторону более отрицательных потенциалов по сравнению с платиновым электродом (см. рис. 7.1).

Последнее обстоятельство принципиально отличает полярографические методы от вольтамперометрии на твердых электродах. Кроме металлов с невысокой электроположительностью (Ag, Cu, Ni и т. д.), область потенциалов восстановления металлических катионов в водном растворе часто располагается за катодным пределом области электроактивности воды на платине. При замене платины на ртуть происходит смещение области электроактивности воды в сторону более отрицательных потенциалов, что позволяет регистрировать восстановление многих металлических катионов, включая даже такие очень электроотрицательные металлы, как натрий или калий. Таким образом, одно из основных применений полярографических методов состоит в изучении восстановления металлических катионов в водном растворе, а более обобщенно — всех веществ, имеющих более отрицательные редокс-потенциалы, чем у пары  $H_{aq}^+/H_{2(g)}$ .

После первых применений полярографии с использованием КРЭ, описанных Гейровским в 1922 г., данный метод в качестве метода анализа достиг своего апогея в 1960–70-х годах. Это было связано с совершенствованием электроники, позволяющей, в частности, генерировать сигналы сложной формы. Позднее ценность полярографических методов стала постепенно снижаться из-за конкуренции со стороны спектроскопических методов и тех сложностей, которые вызывает работа с ртутью (токсичность).

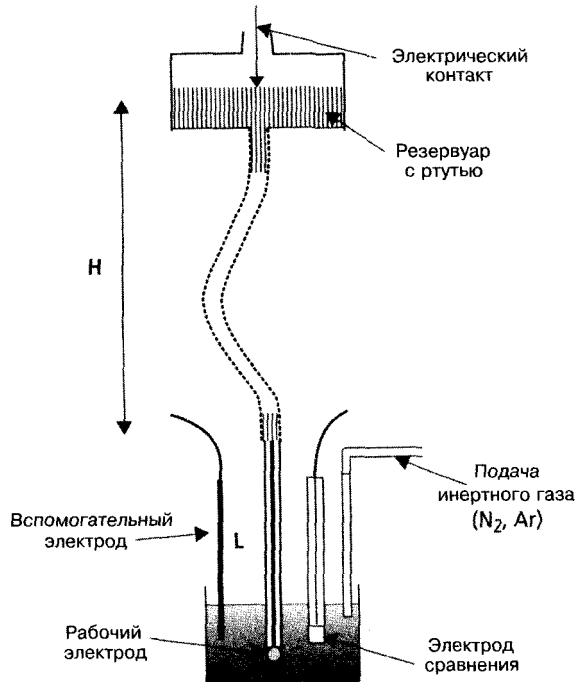
### 9.2.2. Полярография на непрерывно капающем ртутном электроде

#### а) Экспериментальная установка

На рис. 9.2 показана схема оригинальной установки, используемой в классической полярографии. Она состоит из капилляра, диаметр которого составляет несколько десятков микрон и который связан трубкой с распо-

ложенным сверху ртутным резервуаром. Высота столба ртути составляет от 40 до 50 см и поддерживается постоянной в течение эксперимента. Каждая капля, которая формируется на конце капилляра, постепенно растет, затем, когда ее вес превосходит капиллярные силы, падает и заменяется следующей каплей. КРЭ представляет собой рабочий электрод в классической трехэлектродной схеме.

Рис. 9.2. Принципиальная схема классической полярографии с КРЭ



б) Уравнение кривой  $i(E)$

Прежде всего рассмотрим зависимость тока от времени жизни капли. В первом приближении можно принять потенциал электрода постоянным, так как в полярографии скорость линейного изменения потенциала мала (1–2 мВ/с). Если скорость стадии переноса заряда высока и в растворе присутствует только вещество О, катодный ток будет лимитироваться диффузией О. Выражение для тока можно получить, решив уравнение Фика при соответствующих начальных и граничных условиях. Если потенциал принимается постоянным, то мы получаем случай хроноамперометрии, и выражение для тока будет иметь вид, подобный уравнению Коттрелла<sup>7</sup> (см. гл. 10). Это выражение в абсолютных единицах запишется как:

<sup>7</sup>F. G. Cottrell (1877–1948) — американский физико-химик. Уравнение Коттрелла см. *Z. Physik. Chem.* 42 (1902), 385.

$$|i| = \sqrt{\frac{7}{3}} nFA(C_O^S - C_O^{el}(E)) \sqrt{\frac{D}{\pi t}} = \sqrt{\frac{7}{3}} nFA \frac{C_O^S}{1 + \exp(\frac{nF}{RT}(E - E^\circ))} \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (9.9)$$

**Примечание.** Коэффициент  $(7/3)^{1/2}$  является поправкой, позволяющей учесть сферичность капли (уравнение Котрелла (9.9) было получено для плоской полубесконечной диффузии). Напомним, что используемый здесь «стандартный» потенциал  $E^\circ$  является потенциалом ртутной пары, т. е. учитывается возможность растворения O и/или R в ртути.

Уравнение (9.9) для КРЭ справедливо только в течение периода жизни капли и содержит множитель  $A$ , зависящий от времени. Функция  $A(t)$  может быть представлена в виде зависимости  $A$  от массовой скорости вытекания ртути  $\Theta_m$ :

$$A = 4\pi \left(\frac{3V}{4\pi}\right)^{2/3} = 4\pi \left(\frac{3\Theta_m t}{4\pi\rho_{Hg}}\right)^{2/3} \approx 0,85(\Theta_m t)^{2/3}. \quad (9.10)$$

Здесь:  $V$  — объем ртутной капли;  $\rho_{Hg}$  — плотность ртути (13,6 г/см<sup>3</sup>).

Скорость вытекания ртути  $\Theta_m$  может быть легко установлена простым взвешиванием. Ее можно выразить в виде функции параметров  $H$  (высота столба ртути),  $r_c$  (радиус капилляра) и  $L$  (длина капилляра), используя соотношения Пуазейля:

$$\Theta_m = \frac{\pi\rho_{Hg}gHr_c^4}{8L\nu_{Hg}}, \quad (9.11)$$

где  $\nu_{Hg}$  — кинематическая вязкость ртути ( $\approx 1,5 \cdot 10^{-3}$  Па·с при комнатной температуре);  $g$  — ускорение свободного падения. При обычных условиях средняя площадь электрода составляет порядка 1 мм<sup>2</sup>.

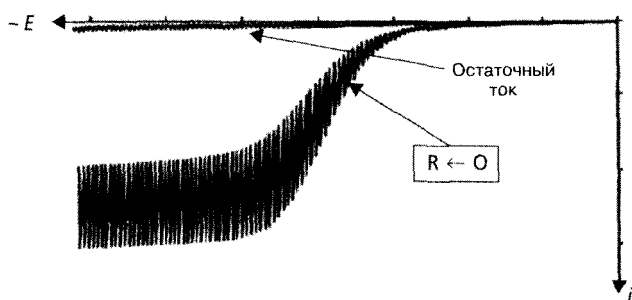
Подставляя уравнение (9.10) в выражение (9.9), получим выражение для мгновенного тока:

$$|i| = \sqrt{\frac{7}{3}} nF(4\pi)^{1/3} \left(\frac{3\Theta_m}{\rho_{Hg}}\right)^{2/3} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{C_O^S}{1 + \exp(\frac{nF}{RT}(E - E^\circ))} t^{1/6}. \quad (9.12)$$

Уравнение (9.12) показывает, что кривая  $i(E)$ , называемая *полярограммой*, представляет собой волну, на которую наложены колебания, связанные с изменением тока от времени ( $\propto t^{1/6}$ ) за период жизни капли. Снижение тока до нуля отвечает моменту отрыва капли<sup>8</sup> (рис. 9.3).

<sup>8</sup>В действительности ток не доходит до нуля, так как его колебания демпфированы электронными устройствами.

Рис. 9.3. Форма кривой  $i(E)$  в классической полярографии (согласно O. Vittori, *Techniques de l'Ingénieur*)



Наличие площадки на полярограмме можно объяснить тем, что, хотя подвод электроактивного вещества осуществляется чистой диффузией (не конвекцией), устанавливается псевдостационарный режим роста капли, при котором ее поверхность движется «навстречу» электроактивному веществу. Кроме того, падение капли инициирует конвективное движение раствора вблизи электрода, вызывая дополнительное усреднение толщины диффузионного слоя для следующей капли. Таким образом, даже в отсутствие принудительной конвекции путем механического перемешивания раствора капающий ртутный электрод создает условия, отвечающие режиму псевдостационарной диффузии для электроактивных веществ.

Для обратимой пары O/R при наличии в растворе только вещества O уравнение кривой  $i(E)$  будет иметь вид:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i^\ell - i}{i}. \quad (9.13)$$

Потенциал полуволны определяется так же, как описано в гл. 6 (6.12). Когда потенциал электрода достаточно удален от стандартного значения ( $E \ll E^\circ$  при восстановлении), ток стремится к своему предельному значению  $i^\ell$ , которое можно представить следующим уравнением:

$$|i^\ell| = \sqrt{\frac{7}{3}} nF(4\pi)^{1/3} \left( \frac{3\Theta_m}{\rho_{Hg}} \right)^{2/3} \sqrt{\frac{D}{\pi}} t^{1/6} C_O^S \approx 7,08 \cdot 10^4 n \Theta_m^{2/3} \sqrt{Dt}^{1/6} C_O^S. \quad (9.14)$$

В уравнении (9.14) ток выражается в А, если  $\Theta_m$  имеет размерность г/с;  $D$  — см<sup>2</sup>/с;  $t$  — с;  $C^S$  — г/см<sup>3</sup>.

Уравнение (9.14) представляет собой зависимость предельного тока диффузии в классической полярографии от скорости вытекания ртути, момента жизни капли, коэффициента диффузии и концентрации электроактивного вещества в растворе. Оно называется *уравнением Ильковича*<sup>9</sup>. Это уравнение показывает, что предельный ток пропорционален числу

<sup>9</sup>D. Ilkovic (1907–1980) — словацкий химик.

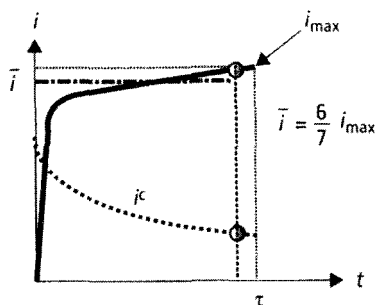


электронов, участвующих в электрохимической реакции, а также концентрации реагирующего вещества в растворе (как во всех стационарных методах). Кроме того, предельный ток зависит от скорости вытекания ртути и момента жизни капли и таким образом от высоты столба ртути. Согласно уравнению (9.11) скорость вытекания ртути пропорциональна высоте столба ртути, а произведение  $\Theta_m t$  от этой высоты не зависит. Отсюда следует, что

$$i^l \propto H^{1/2}.$$

**Примечание 1.** Можно получить также другое выражение для уравнения Ильковича, в котором вместо мгновенного тока будет фигурировать его среднее значение за период жизни капли: тогда коэффициент 7,08 должен быть заменен на 6,07 (см. рис. 9.4).

**Примечание 2.** Уравнение (9.13) справедливо для обратимых систем. Для квазиобратимых систем остается справедливым метод расчета (§ 6.4), рассмотренный в гл. 6. То есть рассматривается волна, положение которой меняется в зависимости от соотношения  $k^0/D^{1/2}$ . Чем больше необратимость системы, тем сильнее потенциал полуволны смещается от стандартного значения (он, например, сильно сдвинут в отрицательную сторону в случае восстановления кислорода). При этом уравнение Ильковича для предельного диффузионного тока остается справедливым.



**Рис. 9.4.** Изменение тока за время жизни капли. Фарадеевский ток — сплошная линия; емкостной ток — пунктирная линия. Кружочками показаны токи, измеряемые с использованием метода таст-полярографии

На рис. 9.4 приведена зависимость тока от времени в течение периода жизни капли, построенная с учетом того, что подвод вещества осуществляется диффузией и поверхность капли изменяется. Как видно, наблюдается сильное изменение тока в начальный период формирования капли, когда ее площадь быстро увеличивается. Изменение поверхности во времени компенсируется обеднением диффузионного слоя по реагирующему веществу.

Изменение площади поверхности капли во времени  $A(t)$  порождает существенную емкостную составляющую. Емкость двойного слоя зависит от площади границы раздела. При усреднении измеряемого тока за время жизни капли интегрируется и емкостная составляющая, которой обычно пре-

небрегают по сравнению с фарадеевской составляющей только при концентрациях электроактивных частиц, больших  $10^{-5}$  моль/л. В классической полярографии на КРЭ фоновый ток имеет в основном емкостное происхождение, и это является основным фактором, ограничивающим чувствительность метода.

### Отступление 9.2. Емкостной ток в полярографии

Простую оценку изменения емкостного тока  $i^c$  за время жизни капли можно провести с помощью следующего уравнения:

$$i^c = \frac{dQ_c}{dt} = \frac{d(C_{dc}A(E - E_{ннз}))}{dt} = C_{dc}(E - E_{ннз})\frac{dA}{dt} + AC_{dc}\frac{dE}{dt}, \quad (9.15)$$

где  $C_{dc}$  — емкость двойного слоя (см. гл. 3, § 3.2);  $E_{ннз}$  — потенциал нулевого заряда границы раздела.

Если считать потенциал электрода за время жизни капли постоянным, получим выражение для емкостного тока в виде:

$$i^c \propto \frac{dA}{dt} \propto t^{-1/3}.$$

Таким образом, емкостной ток в полярографии на КРЭ снижается значительно медленнее ( $t^{-1/3}$ ), чем на электроде с фиксированной площадью поверхности ( $e^{-t/R_U C_{dc}}$ , где  $R_U$  — сопротивление раствора). Продолжительность измерений (обычно 1–2 с) в полярографии на КРЭ недостаточна, чтобы емкостной составляющей тока можно было пренебречь, если только амплитуда этого тока не будет явно меньше амплитуды фарадеевского тока.

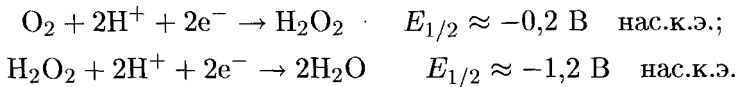
Уравнение (9.15) показывает, что емкостной ток прямо пропорционален потенциалу электрода. Это объясняет линейную зависимость фонового тока от потенциала на большинстве полярограмм, получаемых на КРЭ.

Проблему емкостного тока можно частично решить, если вместо усреднения тока за весь период жизни капли проводить его измерения (выборку) в определенные моменты жизни капли. Этот метод называется таст-полярографией. Если при этом синхронизировать выборку со временем жизни капли (см. рис. 9.4), то можно минимизировать вклад емкостного тока. Кривая ток–потенциал, записанная при таких условиях, не содержит колебаний тока, а отношение сигнал/шум повышается почти вдвое по сравнению с классическим методом.

Практически это реализуется следующим образом. Измерение тока проводится в момент, когда вытекающая из капилляра капля достигает своей наибольшей поверхности. Сразу после этого капля обновляется (сбрасывается) с помощью легкого удара молоточком по капилляру. Таким образом, для проведения измерений достаточно синхронизировать момент выборки тока и удар молоточком.

**Отступление 9.3. Методика экспериментальной регистрации полярограммы**

Собирается трехэлектродная схема, в которой КРЭ является рабочим электродом. Поскольку исследуется процесс восстановления, необходимо удалить из раствора растворенный кислород продуванием инертным газом (N<sub>2</sub>, Ar) в течение 10 минут. Действительно, кислород в зависимости от природы растворителя присутствует в растворе в концентрациях 5·10<sup>-4</sup>–8·10<sup>-3</sup> моль/л (при 25 °С). Он способен восстанавливаться на ртути в две стадии:



После удаления кислорода над раствором поддерживается атмосфера инертного газа, которая препятствует повторному растворению кислорода. Полярограмма записывается при линейном изменении потенциала с малой скоростью развертки (1–2 мВ/с). В табл. 9.1 приведены наблюдаемые значения потенциалов полуволены восстановления ряда металлических катионов в водном растворе при соответствующих рН.

**Таблица 9.1.** Значения потенциалов полуволены для некоторых пар M<sup>n+</sup>/M<sub>(Hg)</sub> на РКЭ в водном растворе

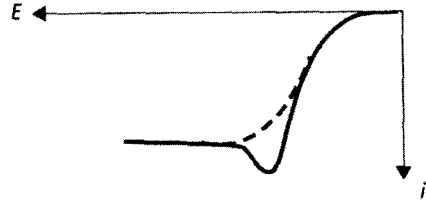
Процесс восстановления	рН	E <sub>1/2</sub> ; 25 °С (В РКЭ)
Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Ca		-2,23
Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Na		-2,15
K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → K		-2,17
Ba <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Ba		-1,94
Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → Al		-1,7
Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Ni	рН 7	-1,09
Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Fe		-1,33
Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Zn		-1,06
Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Zn	рН 14	-1,41
Cd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Cd	рН < 7	-0,63
Cd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Cd	рН 14	-0,80
Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Sn	рН 7	-0,47
Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Sn	рН 14	-1,18
Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Pb	рН < 7	-0,46
Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Pb	рН 14	-0,81

При записи полярограммы часто наблюдаются искажения кривой ток – потенциал в виде локального максимума (рис. 9.5).

Эти максимумы связаны с появлением дополнительных движений раствора вблизи КРЭ (тангенциальное течение), которые приводят к уве-

личению потока электроактивного вещества к электроду по сравнению с теоретическим значением. Различают максимумы первого рода (в разбавленных растворах) и второго рода (в концентрированных растворах). Часто имеется возможность устранить эти максимумы добавлением в раствор малых количеств поверхностно-активного вещества (0,01 %), снижающего поверхностное натяжение ртути (например, желатин или Тритон X100).

Рис. 9.5. Полярографический максимум второго рода. Пунктиром показана теоретическая кривая



### 9.2.3. Импульсная полярография

Принципиальным недостатком классической полярографии является наличие значительного емкостного тока, который обусловлен тем, что на электроде в течение всего периода роста капли поддерживается определенный потенциал. Данную проблему можно в значительной степени решить, если уменьшать время наложения потенциала, в течение которого проводится измерение тока. Отсюда возникла идея накладывать на электрод импульсы потенциала малой длительности.

#### а) Принцип

В 1960-х годах Баркер<sup>10</sup> с сотрудниками предложили метод, названный импульсной полярографией. На постоянную разность потенциалов между индикаторным капельным ртутным электродом и электродом сравнения накладываются импульсы потенциала малой амплитуды ( $|\Delta E_{имп}| \approx 10-20$  мВ) и короткой длительности ( $\Delta t_{имп} \approx 20-40$  мс). Каждый из этих импульсов генерируется в заданный момент жизни капли  $\tau$ , фактически в момент, соответствующий ее окончанию (непосредственно перед отрывом, управляемым молоточком, рис. 9.6).

Существует два варианта импульсной полярографии: нормальная (НИП) и дифференциальная (ДИП). В первом, начиная от заданного значения потенциала, который выбирается из тех соображений, что при нем не протекает никаких электрохимических реакций, на электрод накладываются постоянно возрастающие (на 1-2 мВ) импульсы переменной амплитуды,

<sup>10</sup>G. C. Barker, A. W. Gardner, *Z. Anal. Chem.*, 173, 79 (1960).

обеспечивающие измерения во всей исследуемой области потенциалов. Во втором методе амплитуда импульсов является постоянной, и при каждом импульсе увеличивается потенциал капли, что также обеспечивает проведение измерений во всей исследуемой области потенциалов.

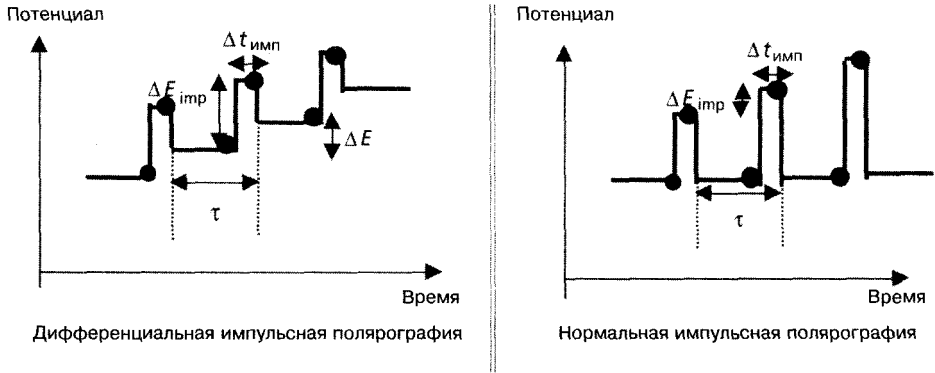


Рис. 9.6. Формы потенциала в импульсной полярографии

б) Вид полярограммы

Можно проанализировать отклик тока на импульс потенциала.

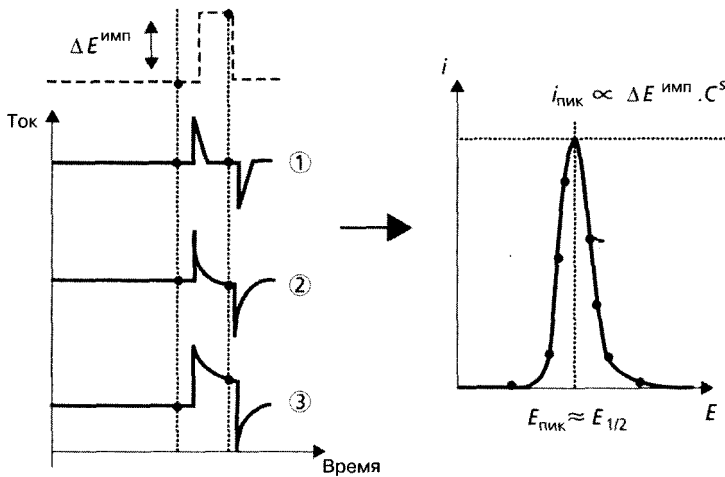


Рис. 9.7. Отклики тока на импульс потенциала. Точки представляют собой значения тока, которые используются для построения полярограммы

Ток, вызванный импульсом, имеет три основных составляющие (рис. 9.7):

- 1) составляющая, вызванная откликом капилляра на импульс потенциала;
- 2) емкостная составляющая от заряжения и разряда двойного слоя при прохождении импульса;
- 3) фарадеевская составляющая, вызванная импульсом.

Если измерение тока осуществляется в конце импульса (т. е.  $\Delta t$  порядка 20–40 мс) и если этот момент совпадает с периодом пренебрежимо малого изменения площади поверхности капли (окончание времени жизни капли), то емкостная составляющая и отклик капилляра пренебрежимо малы по сравнению с фарадеевской составляющей тока. Таким образом, чувствительность метода сильно повышается по сравнению с классическим методом.

**Примечание.** *Постоянная составляющая тока, вызванная наложенным на электрод потенциалом (исключая переменную, вызванную импульсом), отфильтровывается электронными устройствами.*

Интерес к нормальной импульсной полярографии состоит в том, что полярограмма в этом методе сохраняет форму характерной для электрохимической реакции волны. Однако, по сравнению с таст-полярографией, чувствительность улучшается мало, так как в условиях, когда амплитуда импульсов превосходит несколько сотен мВ<sup>11</sup>, емкостной составляющей пренебречь нельзя.

В дифференциальной импульсной полярографии результирующей полярограммой будет кривая, представляющая собой производную обычной полярограммы. Действительно, в этом методе измеряется разность между токами, отвечающими концу данного и концу предшествующего импульсов. Полярограмма для обратимой электрохимической системы имеет вид симметричного пика.

Показано, что для обратимой системы амплитуда фарадеевской составляющей тока, вызванной импульсом, определяется следующим выражением:

$$i \approx \frac{n^2 F^2 A}{RT} \sqrt{\frac{D}{\pi(\Delta t)}} \Delta E_{имп} \frac{X}{(1-X)^2} C^S. \quad (9.16)$$

Здесь:  $n$  — число участвующих в реакции электронов;  $A$  — площадь электрода;  $D$  — коэффициент диффузии электроактивного вещества;  $\Delta t$  — интервал времени между началом импульса и моментом измерения (приблизительно равный 20–40 мс);  $C^S$  — концентрация электроактивного вещества в объеме раствора;

$$X = \exp \frac{nF}{RT} \left[ E - E_{1/2} + \frac{\Delta E_{имп}}{2} \right];$$

$E$  — потенциал электрода в начале импульса;  $E_{1/2}$  — потенциал полуволны.

<sup>11</sup> Амплитуда емкостного тока пропорциональна амплитуде импульса. В нормальной импульсной полярографии быстро достигаются значительные амплитуды импульсов потенциала, которые, несмотря на быстрое снижение емкостного тока во время наложения импульса, вызывают значительные токи утечки.

Уравнение (9.16), справедливое при  $|\Delta E| \ll \frac{RT}{nF} \approx 25/n$  мВ при 25 °С, показывает, что для быстрой системы:

- пик симметричен относительно  $(E_{1/2} - \frac{\Delta E}{2})$ ;
- высота пика пропорциональна объемной концентрации электроактивного вещества, амплитуде импульса и квадрату числа электронов, участвующих в реакции:

$$i_{\text{пик}} \approx \frac{n^2 F^2 A}{RT} \sqrt{\frac{D}{\pi(\Delta t)}} \Delta E_{\text{имп}} C^S; \quad (9.17)$$

- ширина на полувысоте пика составляет  $90/n$  мВ<sup>12</sup>.

**Примечание 1.** В необратимых электрохимических системах выражение для тока становится очень сложным. Следует, однако, помнить, что согласно общему подходу, чем дальше система удаляется от обратимой, тем сильнее расширяются пики и тем менее они становятся интенсивными.

**Примечание 2.** Соотношение между токами обратимых и необратимых систем составляет величину порядка 5 (при прочих равных условиях). Этим обусловлена целесообразность применения чувствительных методов для изучения любых редокс-пар, независимо от степени их обратимости.

**Примечание 3.** Описанные выше импульсные методы используются также в вольтамперометрии на твердых электродах. Тогда говорят о дифференциальной импульсной вольтамперометрии или о нормальной импульсной вольтамперометрии. Форма и основные характеристики кривых  $i(E)$  практически идентичны.

в) Основные характеристики дифференциальной импульсной полярографии

- **Чувствительность.** Предел обнаружения находится в окрестности  $10^{-8}$  моль/л, что в 1000 раз меньше, чем в классической полярографии. После проведения предварительного электролиза (см. параграф 9.2.5) метод может успешно применяться для исследования и анализа следовых количеств.
- **Возможности разделения.** Достигается разделение откликов редокс-пар, потенциалы полуволн которых отстают друг от друга на величину порядка  $40/n$  мВ (для импульсов с амплитудой 10 мВ), что зна-

<sup>12</sup>Следовательно, импульсная дифференциальная полярография дает критерий обратимости электрохимической системы.

- чительно лучше, чем в классической или нормальной импульсной полярографии, для которых разрешение составляет порядка  $120/n$  мВ.
- *Фактор наложения* (отношение концентраций двух электроактивных веществ в смеси, при котором еще можно выделить сигнал вещества с меньшей концентрацией). Он составляет порядка 10 000 для двух обратимых систем, т. е. можно определить концентрацию наиболее трудно восстанавливаемого вещества в смеси с веществом, концентрация которого в 10 000 раз больше.

#### 9.2.4. Другие полярографические методы

Обычно полярографические методы основаны на наложении на электрод потенциала определенной формы и использовании определенного типа ртутного электрода.

Если исходить из классической полярографии, в которой подаваемый на электрод сигнал содержит только непрерывную составляющую, что позволяет исследовать интересующую нас область потенциалов, то в других методах на непрерывную часть налагается переменная составляющая. Она может иметь различные формы: кратковременных импульсов потенциала малой амплитуды (см. выше), импульсов потенциала квадратной формы, малой амплитуды и малого периода (квадратно-волновая полярография), переменной разности потенциалов синусоидальной формы с малой амплитудой (переменнотоковая полярография) и т. д. Наложённый сигнал повышает соотношение сигнал/шум, поскольку позволяет «отделить» непрерывную составляющую, которая является основным источником мешающего емкостного тока, и независимо измерять переменную составляющую.

В полярографии с наложенной переменной разностью потенциалов реализуется сдвиг фаз между фарадеевским откликом (вызванным электрохимической реакцией на границе раздела) и емкостным откликом (вызванным зарядением двойного слоя). Последний находится в фазе с наложенным сигналом, тогда как первый имеет сдвиг по фазе на угол от 0 до  $45^\circ$  в зависимости от характерных особенностей подвода (транспорта) разряжающегося вещества. Измеряя амплитуду составляющей переменного тока, находящейся в фазе с потенциалом, можно почти полностью отфильтровать емкостной ток. Амплитуда переменного тока зависит от потенциала электрода и для обратимой пары проходит через максимум при потенциале полуволны. Полярограмма имеет вид симметричного пика, а максимальный ток пропорционален концентрации реактива в растворе:

$$|i|^{\max} = \frac{n^2 F^2}{4RT} \sqrt{2\pi D f} (\Delta E) C^S, \quad (9.18)$$

где  $f$  — частота;  $\Delta E$  — амплитуда наложенного синусоидального сигнала.



Другой характеристикой полярографического метода является тип используемого ртутного электрода. Выше был описан капающий электрод<sup>13</sup> (или растущий). Существуют два варианта такого электрода, в которых реализуется либо естественное падение капель, либо принудительное под действием ударов молоточком по капилляру. Несколько отличающаяся система представляет собой статический ртутный капельный электрод (СРКЭ). В ней используется специальный электромагнитный клапан, который позволяет контролировать открывание/закрывание потока ртути на входе капилляра.

Таким образом, можно получать капли, очень быстро (менее чем 0,1 с) достигающие своей максимальной площади поверхности и удерживаемые на месте до воздействия молоточка. Наконец, можно оперировать и с висющим ртутным капельным электродом (ВРКЭ). Этот вариант электрода идентичен СРКЭ, с той лишь разницей, что капля после своего образования остается на месте в течение всего периода измерений. Электрод в таком случае может рассматриваться не меняющимся во времени. Электрод такого типа используется либо для вольтамперометрии в режиме нестационарной диффузии (так же как и твердый электрод), либо для измерений повторного растворения после предварительного электролиза (см. подпараграф 9.2.5).

### 9.2.5. Методы полярографии с накоплением

Речь идет о наиболее эффективных с точки зрения чувствительности методах анализа. Они особенно хорошо приспособлены для определения следовых количеств металлических катионов. Вкратце опишем основные характеристики этих методов на примере повторного анодного растворения. Метод реализуется в два этапа.

- Этап предварительного электролиза длительностью  $t_{el}$ , при котором металл в виде амальгамы накапливается на висящем РКЭ при фиксированном потенциале в результате восстановления металлического катиона.
- Этап повторного растворения (чаще всего анодного). После периода накопления металл повторно растворяется, а кривая окисления анализируется с помощью соответствующего полярографического метода (например, импульсной дифференциальной полярографии).

Ток в максимуме, получаемый на этапе анализа, пропорционален концентрации реактива. Выигрыш в чувствительности связан с концентри-

<sup>13</sup> Английские аббревиатуры: DME (*Dropping Mercury Electrode*); SMDE (*Static Mercury Drop Electrode*); HMDE (*Handing Mercury Drop Electrode*).

рованием анализируемого вещества, которое реализуется на этапе предварительного электролиза (накопления). Действительно, на этом этапе имеющееся вначале количество катионов в объеме раствора  $V$  переводится в виде металла в объем  $V_g$  висящего РКЭ. Если провести полный электролиз, то выигрыш в концентрации можно оценить коэффициентом, близким к  $V/V_g$ .

На практике время предварительного электролиза составляет порядка нескольких минут, и электролиз не является полным. Можно показать, что концентрация электроактивного вещества в конце предварительного электролиза  $C^g$  следующим образом выражается в виде функции от начальной концентрации вещества в растворе  $C^S$ , объема  $V$  раствора, значения константы скорости диффузии  $k^d$ , радиуса  $r_0$  ртутной капли и длительности  $\tau_{el}$  предварительного электролиза:

$$C^g = \frac{3VC^S \left[ 1 - \exp\left(-\frac{k^d}{VnF}\tau_{el}\right) \right]}{4\pi r_0^3}. \quad (9.19)$$

На практике для висящего РКЭ радиусом  $r_0 = 0,4$  мм, объема раствора 10 мл и скорости перемешивания 300 об/мин имеем:

$$k^d \cong 5 \cdot 10^{-2} \text{ А} \cdot \text{л/моль} \Rightarrow \frac{k^d \tau_{el}}{VnF} \ll 1,$$

так что выигрыш в концентрации почти не зависит от объема раствора:

$$C^g \approx \left( \frac{3k^d \tau_{el}}{4\pi r_0^3 nF} \right) C^S. \quad (9.20)$$

Уравнение (9.20) показывает, что выигрыш зависит в основном от скорости перемешивания раствора во время предварительного электролиза и от радиуса ртутной капли.

100-кратный выигрыш в концентрации может быть получен за несколько минут электролиза. В результате, предел чувствительности при анализе методом импульсной дифференциальной полярографии с использованием повторного растворения может достигать  $10^{-10}$  моль/л.

### 9.3. Области применения и значение стационарных методов

Преимуществами стационарных методов являются простота их применения, а также легко интерпретируемые отклики типа ток – потенциал: потенциал полуволны, характеристика электронного переноса и предельный диффузионный ток, характеристика максимальной скорости диффузии и концентрация реагирующего вещества в растворе. Все эти величины

представляют собой основные параметры, получаемые из экспериментальных кривых. Можно классифицировать области применения стационарных методов на две группы: с одной стороны, это анализ механизмов протекающих реакций, а с другой — определение концентрации электроактивных веществ в растворе.

### 9.3.1. Анализ механизмов протекающих реакций

Стационарные методы используются в качестве дополнения к нестационарным методам (циклическая вольтамперометрия, хроноамперометрия) при истолковании механизма сложных реакций, включающих стадии электронного переноса и одну или несколько химических стадий (механизмы ЭХ, ХЭ, ЭХЭ, см. гл. 13).

При наличии предшествующей химической реакции (механизм ХЭ) типа<sup>14</sup>:



кривая  $i(E)$  восстановления  $O$  смещена в сторону более отрицательных потенциалов, и сдвиг количественно зависит от константы равновесия  $K$  данной химической реакции (рис. 9.8).

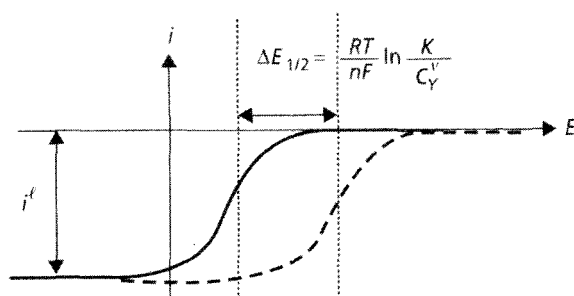


Рис. 9.8. Смещение кривой  $i(E)$  для обратимой пары  $O/R$  при отсутствии (штриховая линия) и при наличии (сплошная линия) предшествующей химической реакции с константой равновесия  $K$

Если вещество  $Y$  присутствует в избытке и  $K \ll 1$ , то смещение потенциала полуволны в зависимости от концентрации  $Y$  позволяет определить  $\nu$  и  $K$  (уравнение (9.21)), причем результат не зависит от того, используется вращающийся дисковый электрод или полярография (все определяется значением потенциала полуволны пары  $O/R$  и доступностью применяемого метода):

$$\Delta E_{1/2} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{K}{C_Y^\nu}. \quad (9.21)$$

<sup>14</sup>В частности, это случай, когда  $O$  является катионом металла;  $Y$  — лигандом;  $A$  — комплексом, включающим катион.

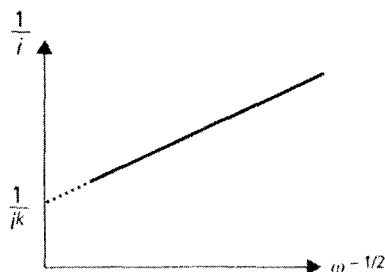
Если предшествующая химическая реакция является очень быстрой в сопоставлении с масштабом времени эксперимента и скоростью диффузии вещества, то никаких изменений предельного диффузионного тока в стационарном режиме не наблюдается. Напротив, когда химическая реакция протекает более медленно (или транспорт вещества происходит более быстро), то можно наблюдать изменение величины предельного диффузионного тока. Так, на вращающемся дисковом электроде полный ток  $i$  в стационарном режиме при потенциалах, отвечающих площадке предельного диффузионного тока, определяется соотношением Коутца-Когана – Левича<sup>15</sup>:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i^k} + \frac{1}{i^l} = \frac{1}{nFAkC^S} + \frac{1}{0,62nFAC^S D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}}. \quad (9.22)$$

В уравнении (9.22) первый член соответствует скорости химической реакции, а второй — скорости диффузионного транспорта.

На зависимости  $1/i$  от  $\omega^{-1/2}$ , где  $\omega$  — скорость вращения электрода, можно наблюдать переход от участка, на котором полный ток при малых скоростях вращения (линейная часть кривой) лимитируется диффузионным транспортом разряжающегося вещества ( $i = i^l$ ), к участку, на котором полный ток при высоких скоростях вращения (ордината в начале кривой) лимитируется скоростью химической реакции ( $i = i^k$ ). Значение константы скорости предшествующей гомогенной химической реакции  $k$  получается экстраполяцией.

**Рис. 9.9.** Зависимость обратной величины тока от обратного значения квадратного корня из скорости вращения для механизма ХЭ. Отсекаемый на оси ординат отрезок (полученный экстраполяцией тока на бесконечную скорость вращения) дает ток предшествующей химической реакции, из которого можно рассчитать константу скорости



**Примечание.** Полярнография также позволяет выявить наличие предшествующей химической реакции как по изменению предельного тока по сравнению с простым электронным переносом, так и из-за различия в законе изменения тока за период жизни капли (переход от закона  $t^{1/6}$  для простого электрохимического механизма к закону  $t^{2/3}$  для ХЭ-механизма).

<sup>15</sup> Впервые это уравнение было получено и использовалось в работах Фрумкина, Айказяна и Тедорадзе. — Прим. ред.

### 9.3.2. Определение концентрации металлических катионов

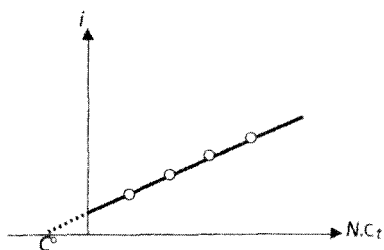


Рис. 9.10. Пример калибровки методом известных приращений ( $C^\circ$  — концентрация вещества в исходном растворе,  $C_t$  — концентрация титруемого вещества в каждой добавке;  $N$  — число добавок)

Полярографические методы, особенно в их импульсном варианте, наилучшим образом подходят для определения следовых количеств металлических катионов в растворе (свинец, кадмий, никель, цинк и т. д.). Используется пропорциональность между предельным диффузионным током (или током в пике в соответствующих полярографических методах) и концентрацией реактива в растворе. Необходимо напомнить, что количественное определение требует калибровки, поскольку коэффициент пропорциональности между измеряемым значением тока и концентрацией вещества в растворе обычно точно не известен. Калибровка реализуется либо прямо, т. е. по-

средством измерений в эталонных растворах, по результатам которых на калибровочную прямую наносят соответствующие точки, либо методом известных приращений. В последнем случае чертят зависимость измеряемого тока (пиковый ток или предельный ток в зависимости от используемого полярографического метода) от числа последовательно реализуемых добавок титруемого вещества (в концентрации  $C_t$ ). Присутствующая в исходном анализируемом растворе концентрация  $C^\circ$  получается затем путем линейной экстраполяции (рис. 9.10).

В заключение отметим, что стационарные методы в электрохимии одновременно и просты в использовании, и дают богатую информацию, что делает их применение очень распространенным.

## Литература

- BARD A. J., FAULKNER L. R. — *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*. Wiley, 2-nd ed., 2000, chap. 7 et 9.
- TRÉMILLON B. — *Électrochimie analytique et réactions en solution*. Tome 2, Masson, 1993, chap. 9 et 11.
- BRETT C. M. A., BRETT M. O. — *Electrochemistry: principles, methods and applications*. Oxford, 1993, chap. 8.
- VITTORI O. — *Polarographie*. Techniques de l'Ingénieur (Analyse et Caractérisation) p. 2135 et références incluses.
- SCOOG, WEST, HOLLER. — *Chimie analytique*. De Boeck, 1997, chap. 21.

# ГЛАВА 10

## НЕСТАЦИОНАРНЫЕ МЕТОДЫ

Анализ переходных процессов в электрохимии является одновременно как очень информативным, так и очень деликатным разделом. Действительно, введение в уравнения, описывающие эти процессы, фактора времени приводит к тому, что расчеты по ним становятся сложными и неординарными. Однако получаемые кривые несут в себе большую информацию. Так, например, наибольшее распространение в электрохимии в настоящее время получила циклическая вольтамперометрия, поскольку этот метод дает наиболее полную информацию, позволяющую охарактеризовать системы. Такая информация о системах легко извлекается, даже если для этого приходится использовать сложные расчеты.

Поэтому представляется важным более глубоко рассмотреть вопросы анализа результатов простейших нестационарных методов, что позволит лишить эту область загадочности и показать огромный потенциал данных методов.

### 10.1. Еще раз о явлениях массопереноса

#### 10.1.1. Напоминание о потоке вещества

Поток электроактивного вещества выражается общим соотношением (уже приведенным в гл. 5 в форме уравнений (5.4) и (5.5)):

$$\vec{J} = -\frac{CD}{RT} \vec{\text{grad}} \tilde{\mu} + C\mathbf{v}.$$

Первый член является энергетическим и связан с существованием электрохимического (т. е. электрического и химического) потенциала. Второй член связан с гидродинамикой и учитывает, что раствор может находиться в движении.

В этой главе мы будем учитывать только одно направление  $x$ , т. е. рассматривать процессы в рамках одномерной плоской полубесконечной диффузии. Действительно, многие используемые в электроаналитической химии электроды являются плоскими или, во всяком случае, функционируют в рамках такого приближения.

В условиях отсутствия электрического поля, что реализуется при наличии в растворе фонового электролита, мы приходим к соотношению (см. (5.18)):

$$J(x, t) = -D \left( \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right) + \mathbf{v}(x, t)C(x, t),$$

известному под названием первого закона Фика.

### 10.1.2. Упрощение задачи; второй закон Фика

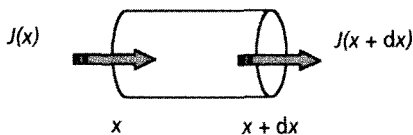


Рис. 10.1. Представление входящего и выходящего потоков для элементарного цилиндра длиной  $dx$

В рамках этой главы будем полагать, что перенос вещества осуществляется только диффузией, т. е. раствор неподвижен ( $\mathbf{v}(x, t) = 0$ ).

Рассмотрим элементарный цилиндр, расположенный вдоль оси  $Ox$  (рис. 10.1).

Изменение количества вещества в цилиндре за время  $dt$  равно разности между выходящим (считаемся отрицательным) и входящим (считаемся положительным) потоками, умноженной на площадь сечения цилиндра и на время, т. е.:

$$Adt [J(x, t) - J(x + dx, t)].$$

С другой стороны, это изменение равно объему, умноженному на изменение концентрации, т. е.  $AdxdC$ . Таким образом, получаем:

$$\frac{[J(x, t) - J(x + dx, t)]}{dx} = \frac{\partial C}{\partial t},$$

т. е.  $-\partial J/\partial x = \partial C/\partial t$ .

Подстановкой в первый закон Фика получаем:

$$\boxed{\partial C/\partial t = D\partial^2 C/\partial x^2.} \quad (10.1)$$

Это уравнение, в которое входят только концентрации, называется *вторым законом Фика*. Оно является основным уравнением для всех электрохимических задач, связанных с массопереносом в отсутствие перемешивания. В виде (10.1) оно представляет собой одномерную версию более общего уравнения, называемого законом сохранения:

$$\partial C/\partial t = -\text{div} \vec{J}.$$

### 10.1.3. Определение тока; решение электрохимической задачи

Пусть на электроде протекает реакция:  $O + e \rightleftharpoons R$ .

Здесь мы не будем рассматривать наличие побочных химических реакций, которые будут рассмотрены в гл. 13.

Каждая молекула, достигающая электрода, обменивается с ним электроном. Количество электронов, участвующих в обмене при протекании электрохимической реакции, строго пропорционально количеству электроактивного вещества. Ток по определению пропорционален потоку электронов. Поскольку ток непрерывен, он должен быть пропорционален потоку электроактивного вещества в направлении к электроду, т. е. потоку при  $x = 0$  (координата, определяющая положение электрода):

$$i(t) = -FAJ_0(0, t) = +FAD \left( \frac{\partial C_O}{\partial x} \right)_{(0,t)}. \quad (10.2)$$

**Примечание.** Поскольку электрохимическая реакция рассматривается только в одном направлении (вначале в растворе присутствует только O), в последующем будем игнорировать алгебраический знак тока ( $i < 0$  для реакции восстановления), интересуясь только его абсолютным значением.

Этот соотношение является чрезвычайно общим применительно к процессам массопереноса, т. е. причиной протекания тока является переход от движения электронов в металле к передвижению электроактивных веществ в растворе (единственное исключение составляет тонкий слой, сохраняющийся на электроде). С другой стороны, мы имеем закон сохранения потока к электроду, который указывает на отсутствие накопления вещества:

$$\left( \frac{\partial C_O}{\partial x} \right)_{(0,t)} = - \left( \frac{\partial C_R}{\partial x} \right)_{(0,t)}. \quad (10.3)$$

**Примечание.** Уравнение (10.3) справедливо при условии, что продукт реакции не является твердым электроактивным веществом (например, это условие не соблюдается для процессов электрополимеризации).

Решение задачи электрохимической кинетики состоит в уравнивании на границе электрода с раствором вкладов от различных процессов. В соответствии с принципом непрерывности, электродная реакция должна потреблять число электронов, равное числу молекул, которые подходят к электроду, т. е. всегда в задаче используются два уравнения. Одно связано с электродной кинетикой (уравнения типа Батлера – Фольмера или Нернста, если реакция достаточно быстрая для мгновенного установления равновесия на электроде); другое связано с переносом вещества (типа уравнения Фика). Наконец, соотношение потоков связывает ток с потоком реагирующего вещества и позволяет получить выражение для тока. Так как в задачах имеется три неизвестных величины — ток  $i$  и концентрации  $C_X$  (за X принимается O или R), то при определенных начальных



и граничных условиях все эти задачи в принципе разрешимы. Далее мы решим несколько простых задач в рамках использования закона Фика и уравнения Нернста.

## 10.2. Определение и описание принципов методов

Для всех этих методов характерно то, что в растворах отсутствует перемешивание, т. е.  $\mathbf{v} = 0$ . Отсюда вытекает очень важное следствие: *все явления, относящиеся к электроду и раствору, будут одновременно зависеть от пространственных координат и времени.* Это отличает данные методы от методов исследования стационарных систем, для которых сразу после короткого индукционного периода никаких изменений параметров системы во времени не происходит. Обобщая, отметим, что чем короче время отработки электрохимического метода, тем больше шансов наблюдать переходный процесс, т. е. находиться вне равновесия. Основным уравнением, описывающим явления переноса для задач этого типа, является уравнение Фика в простейшей форме (10.1):

$$\left( \frac{\partial C_{\text{O}}(x, t)}{\partial t} \right) = D \left( \frac{\partial^2 C_{\text{O}}(x, t)}{\partial x^2} \right).$$

Рассматриваются обычно два основных метода: вольтамперометрия при линейной развертке потенциала (LSV — сокращение *linear sweep voltammetry*<sup>1</sup>) или ее вариант — циклическая вольтамперометрия (CV — *cyclic voltammetry*) и хроноамперометрия (CA).

### 10.2.1. Линейная и циклическая вольтамперометрия

Принцип метода состоит в том, что, начиная от потенциала, при котором на электроде не происходит никакой реакции, на него накладывается линейная развертка потенциала с постоянной скоростью  $v$ . Амплитуда развертки выбирается такой, чтобы превзойти редокс-потенциал находящейся в растворе системы и достичь значений потенциала, при которых на электроде будет протекать реакция.

**Примечание.** Почти всегда выбирается конечное значение потенциала, по крайней мере, на 200 мВ выше редокс-потенциала исследуемой пары и, таким образом, обеспечивается полное протекание реакции на электроде.

В случае циклической вольтамперометрии осуществляется реверс потенциала до начального значения (рис. 10.2). Полученные кривые имеют

<sup>1</sup>Здесь приведены широко используемые английские сокращения.

вид, показанный на рис. 10.2, б (форму «утки»). Вначале состав раствора вблизи электрода отвечает объемному и содержит много молекул реагирующего вещества. Ток в этих условиях лимитируется скоростью электрохимической реакции. Затем в приэлектродной области происходит последовательное обеднение раствора по реагирующему веществу, и ток лимитируется транспортом реагирующего вещества, т. е. в соответствии с условиями использования нестационарных методов диффузией этого вещества к электроду. Ток растет значительно медленнее, чем это позволяет кинетика электродной реакции, затем наблюдается максимум (пик) и последующее снижение тока по закону  $t^{-1/2}$  (см. далее расчет этой зависимости).

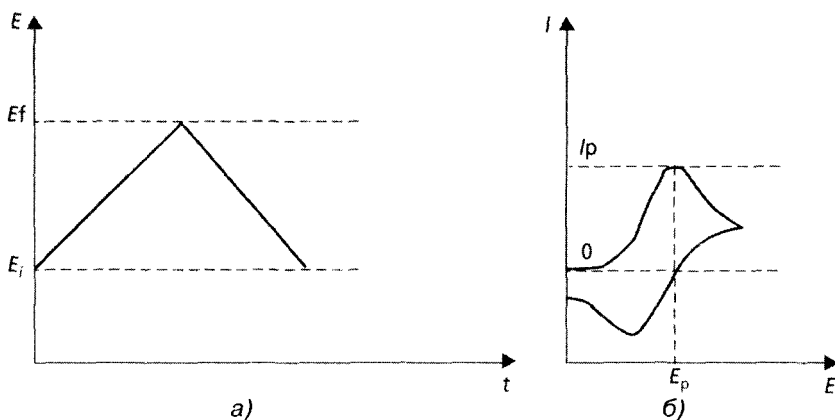


Рис. 10.2. а) — зависимость накладываемого на электрод потенциала от времени в циклической вольтамперометрии и б) — вид соответствующей кривой  $i(E)$

Этот метод широко используется, так как он очень нагляден. Получаемые кривые отражают специфику электрохимической системы. Потенциал пика всегда связан со стандартным потенциалом системы. В следующем параграфе мы рассмотрим несколько деталей, касающихся различных значений, которые могут принимать ток и пиковый потенциал в случае системы, подчиняющейся закону Нернста. Форма циклической вольтамперограммы определяется либо реакциями, следующими за электронным переносом, либо кинетикой электронного переноса (ненернстовские системы). Далее мы приведем несколько результатов, отвечающих случаю, когда электронный перенос перестает быть быстрым, без детализации расчетов, которые становятся очень сложными. В гл. 13 мы пойдем дальше и покажем, как анализ циклических вольтамперограмм позволяет в некоторых случаях определить характерные особенности химических реакций, сопряженных с электронным переносом.

### 10.2.2. Хроноамперометрия

Этот более простой метод состоит в подаче на электрод при  $t = 0$  скачка потенциала между двумя значениями, охватывающими редокс-потенциал рассматриваемой системы. Часто конечный потенциал выбирается достаточно удаленным от начального значения для реализации полной реакции на электроде, но это не обязательно. Ответом системы на скачок потенциала является регистрируемая зависимость тока от времени. В начальный момент ток принимает очень большое значение (теоретически бесконечное, а практически ограниченное аппаратурой и емкостными явлениями), а затем в ходе измерений падает пропорционально  $t^{-1/2}$ . Эти расчеты мы детализируем полнее.

## 10.3. Общее уравнение переходных процессов в пространстве Лапласа

### 10.3.1. Условие задачи

Будем считать, что в электрохимической реакции вещество  $O$  преобразуется в  $R$  и что только  $O$  существует на бесконечном удалении от электрода (т. е. в объеме раствора). Это выражается следующим образом:

$$\forall t \quad C_O(x \rightarrow \infty, t) = C^*.$$

Можно записать второй закон Фика и воспользоваться определением тока, выражение для которого мы ищем:

$$\forall x, t \quad \frac{\partial C_O(x, t)}{\partial t} = \frac{D \partial^2 C_O(x, t)}{\partial x^2}$$

и

$$i(t) = FAD \left( \frac{\partial C_O(x, t)}{\partial x} \right)_{(0, t)}.$$

*Примечание.* Можно было бы записать подобное уравнение для  $R$  (которое проверяло бы второй закон Фика), но для решения рассматриваемой задачи<sup>2</sup> оно бесполезно.

### 10.3.2. Решение

Этот тип задач, в которых временные и пространственные переменные входят в одно дифференциальное уравнение, решается с помощью преобразований Лапласа (TL), метода, который позволяет разделить эти переменные. Отметим, что этот метод не является единственным для

<sup>2</sup>Внимание! Это верно только если  $R$  не участвует в последующем процессе.

решения уравнений типа уравнения Фика. Преобразование Лапласа для заданной функции  $f$  определяется следующим образом:

$$\text{TL}(f(x, t)) = \bar{f}(x, s) = \int_0^{\infty} f(t) \exp(-st) dt.$$

Огромное достоинство этой операции состоит в том, что преобразованные производные по времени становятся многочленами аргумента  $s$ . Например:

$$\text{TL} \left[ \frac{\partial f(x, t)}{\partial t} \right] = s\bar{f}(x, s) - f(x, 0).$$

Напротив, по отношению к другим переменным это преобразование остается «прозрачным», что позволяет отделить одну переменную (ту, по отношению к которой было выполнено преобразование) от другой. Более удобно в качестве переменной для преобразования Лапласа выбрать время, поскольку оно входит в решаемое уравнение только на уровне первой производной<sup>3</sup>.

Осуществив преобразование Лапласа для закона Фика по отношению к  $O$  или  $R$ , получим:

$$D \left( \frac{d^2 \bar{C}(x, s)}{dx^2} \right) = s\bar{C}(x, s) - C(x, 0)$$

при начальных условиях:  $C_O(x, 0) = C^*$ ,  $C_R(x, 0) = 0$ .

Этому уравнению отвечают два экспоненциальных решения. Положительная экспонента не имеет физического смысла (так как концентрация не может стремиться к бесконечности). Тогда остается:

$$\bar{C}(x, s) = A(s) \exp \left[ -x \left( \frac{s}{D} \right)^{1/2} \right] + B(s).$$

Здесь  $A(s)$  и  $B(s)$  — постоянные интегрирования.

Итак, если  $x$  стремится к бесконечности, имеем:  $B(s) = \bar{C}(\infty, s)$ . Что касается  $A(s)$ , мы знаем, что  $C_O(\infty, t) = C^*$ . Из таблицы преобразований Лапласа (см. приложение П.6) следует:  $\bar{C}_O(\infty, s) = C^*/s$  (преобразование постоянной величины).

Тогда вышеприведенное уравнение запишется в виде:

$$\bar{C}_O(x, s) = A(s) \exp \left[ -x \left( \frac{s}{D} \right)^{1/2} \right] + \frac{C^*}{s}. \quad (10.4)$$

Уравнение (10.4) чрезвычайно важно, так как лежит в основе всех

<sup>3</sup>Читатель может проверить, что расчет возможен (но оказывается более сложным), если использовать преобразование Лапласа по отношению к пространственной переменной.

нестационарных методов, описывающих плоскую полубесконечную диффузию. Оно точно отражает явления переноса, осуществляемые только в одном направлении и только диффузией в неподвижном растворе. До сих пор мы пока не накладывали никаких специфических ограничений, связанных с природой электродной реакции и используемым методом.

Значение  $C_R$  получается непосредственно, если учесть, что на электроде ( $x = 0$ ) потоки O и R направлены навстречу друг другу<sup>4</sup>. Это отражается записью:

$$C_O(0, t) + C_R(0, t) = C^*$$

или в другой форме:

$$C_O^{\text{el}} + C_R^{\text{el}} = C^*.$$

При переходе к преобразованию Лапласа это уравнение приобретает вид:

$$\bar{C}_O(0, s) + \bar{C}_R(0, s) = \frac{C^*}{s}.$$

Отсюда получается значение постоянной интегрирования для вещества R.

Таким образом:  $\bar{C}_R(x, s) = -a(s) \exp[-x(s/D)^{1/2}]$ .

На этом этапе мы решили задачу переноса диффундирующего вещества в неподвижном растворе. Чтобы идти дальше, нужно учесть реакцию на электроде, протекание которой, разумеется, будет зависеть от используемого метода. Действительно, по определению каждому методу соответствует свой способ задания потенциала (реже — тока) как функции времени, что заставляет электрохимическую реакцию осуществляться более или менее полно и более или менее быстро в зависимости от используемого метода.

## 10.4. Хроноамперометрия и циклическая вольтамперометрия обратимых систем

### 10.4.1. Хроноамперометрия: закон Коттрелла

Используем теперь граничное условие, накладываемое электродной реакцией. Если предположить, что реакция достаточно быстрая, т. е. в любой момент на электроде достигается состояние равновесия, то можно записать уравнение Нернста для  $x = 0$ :

$$\frac{C_O(0, t)}{C_R(0, t)} = \exp\left[\frac{F(E - E^\circ)}{RT}\right], \quad (10.5)$$

<sup>4</sup>Это справедливо в рамках приведенного решения, так как O и R не участвуют ни в каких последующих реакциях и являются единственными веществами, присутствующими в растворе.

которое далее будем использовать в виде:

$$\frac{C_{\text{O}}^{\text{el}}}{C_{\text{R}}^{\text{el}}} = \exp \left[ \frac{F(E - E^{\circ})}{RT} \right],$$

( $x = 0$  опущено для упрощения записи, поскольку  $C^{\text{el}}$  — концентрация на электроде).

Для удобства<sup>5</sup> обозначим:  $\xi = - \left[ \frac{F(E - E^{\circ})}{RT} \right]$ , что позволяет уравнение Нернста записать в виде:

$$\frac{C_{\text{O}}^{\text{el}}}{C_{\text{R}}^{\text{el}}} = \exp(-\xi).$$

Поскольку сопутствующей химической реакции нет, выражение для потока к электроду (закон сохранения вещества) можно интегрировать непосредственно, что дает:

$$C_{\text{O}}^{\text{el}} = C^* - C_{\text{R}}^{\text{el}}.$$

Отсюда следует:

$$\frac{C_{\text{O}}^{\text{el}}}{C^* - C_{\text{O}}^{\text{el}}} = \exp(-\xi)$$

и

$$C_{\text{O}}^{\text{el}}(0, t) = C^* \left[ \frac{\exp(-\xi)}{1 + \exp(-\xi)} \right].$$

Поскольку потенциал зафиксирован во времени (значение после скачка), можно прямо применить преобразование Лапласа:

$$\bar{C}_{\text{O}}(0, s) = \left( \frac{C^*}{s} \right) \left[ \frac{\exp(-\xi)}{1 + \exp(-\xi)} \right].$$

Записывая фундаментальное уравнение (10.4) для  $x = 0$  и заменяя  $\bar{C}_{\text{O}}(0, s)$  его значением, получим следующее выражение:

$$A(s) = - \left( \frac{C^*}{s} \right) \left[ \frac{1}{1 + \exp(-\xi)} \right]. \quad (10.6)$$

Это дает нам окончательно выражение:

$$\bar{C}_{\text{O}}(x, s) = \frac{C^*}{s} \left[ 1 - \frac{1}{1 + \exp(-\xi)} \exp \left[ -x \left( \frac{s}{D} \right)^{1/2} \right] \right].$$

Однако переход к функции  $C_{\text{O}}(x, t)$  требует продвинутого математического аппарата, так как выражение для нее не может быть получено обратным преобразованием. Наоборот, выражение для тока является менее сложным, поскольку оно содержит производную концентрации при  $x = 0$ .

<sup>5</sup>В дальнейшем мы обнаружим, что потенциал в хроноамперометрии играет вторичную роль.

$$\bar{i}(s) = FAD \left( \frac{d\bar{C}_O(x, s)}{dx} \right)_{(x=0)}. \quad (10.7)$$

Дифференцируя (10.4) по  $x$ , получим:

$$\frac{\partial \bar{C}_O(x, s)}{\partial x} = A(s) \left[ - \left( \frac{s}{D} \right)^{1/2} \right] \exp \left[ -x \left( \frac{s}{D} \right)^{1/2} \right]$$

или при  $x = 0$ :

$$\left[ \frac{\partial \bar{C}_O(x, s)}{\partial x} \right]_{x=0} = -A(s) \left( \frac{s}{D} \right)^{1/2}.$$

Заменяя  $A(x)$  его выражением (10.6), с учетом (10.7) получим:

$$\bar{i}(s) = \left[ \frac{1}{1 + \exp(-\xi)} \right] \left( \frac{FAD^{1/2}C^*}{s^{1/2}} \right).$$

Обратное преобразование Лапласа этой зависимости согласно П.6 дает аналитическую функцию:

$$i(t) = \left[ \frac{1}{1 + \exp(-\xi)} \right] FAD^{1/2}C^*(\pi t)^{-1/2}. \quad (10.8)$$

Данное выражение зависит от приложенного потенциала. Почти всегда для этих методов рекомендуется выбирать в качестве конечного потенциала скачка такое значение, при котором реакция идет до конца<sup>6</sup>, т. е. выражение  $\left[ \frac{1}{1 + \exp(-\xi)} \right]$  равно 1. Тогда выражение для  $i(t)$  принимает вид:

$$\boxed{i(t) = FAD^{1/2}C^*(\pi t)^{-1/2}.} \quad (10.9)$$

Это важное выражение, известное как уравнение Коттрелла<sup>7</sup>, позволяет непосредственно рассчитать коэффициент диффузии  $D$  электроактивного вещества по наклону прямой  $i(t) = f(t^{-1/2})$  при остальных известных параметрах эксперимента<sup>8</sup>.

Очевидно, что теоретически ток стремится к бесконечности в начале эксперимента (см. рис. 10.3). Измерения в этот период осложнены проблемами, связанными с быстродействием аппаратуры, током заряжения

<sup>6</sup> Действительно, если  $E$  достаточно отрицательно по отношению к стандартному потенциалу пары,  $\xi$  становится большим и  $e^{-\xi}$  стремится к нулю.

<sup>7</sup> F. G. Cottrell (1877–1948) — американский физико-химик. Уравнение Коттрелла см.: *Z. Physik. Chem.*, 42 (1902), 385.

<sup>8</sup> Электрохимически активная площадь  $A$  в действительности неизвестна, так как она обычно отличается от геометрической и зависит от условий подготовки электрода (полирования). Для точного определения коэффициента диффузии можно исключить этот параметр либо путем проведения нескольких экспериментов с различными концентрациями, либо сочетая результаты хроноамперометрии с данными, полученными другими методами (вольтамперометрии).

двойного слоя и т. д. В реальном эксперименте с редокс-системой в жидком растворителе (вода, органический растворитель) можно наблюдать, что ток надежно измеряется спустя нескольких десятков микросекунд<sup>9</sup> после наложения скачка потенциала. При больших временах измерений наступают ограничения, которые связаны с конвективными движениями жидкости (вызванные градиентом тока, вибрациями и т. д.) и которыми нельзя пренебречь.

*Примечание.* При больших временах измерений эти ограничения отсутствуют в полимере или в геле. Возможность измерений в таких системах ограничивается чувствительностью аппаратуры, параметры которой в наше время весьма высоки (чувствительность до нескольких пикоампер).

Типичные кривые приведены на рис. 10.3.

Прикладными задачами, решаемыми с помощью этого метода, являются измерения коэффициента диффузии. Но можно воспользоваться им и для выяснения вопроса о том, подчиняется ли поведение исследуемой системы диффузионным закономерностям. Диффузионной кинетике отвечает только прямолинейная зависимость измеряемого тока от  $t^{-1/2}$ . В некоторых случаях, если известен коэффициент диффузии, данным методом можно воспользоваться для определения поверхности электрода или числа электронов, участвующих в реакции.

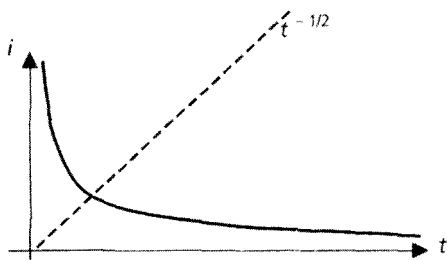


Рис. 10.3. Представление данных хроноамперометрии в виде зависимостей:  $i(t)$  — сплошная линия и  $i(t^{-1/2})$  — пунктирная линия

#### 10.4.2. Циклическая вольтамперометрия: выражение для тока и интерпретация характерных кривых

В циклической вольтамперометрии транспорт электроактивного вещества осуществляется в полном соответствии с теми же уравнениями, что и в хроноамперометрии, а электродная реакция протекает в соответствии с тем же уравнением (здесь — Нернста). На электрод накладывается потенциал, линейно изменяющийся от времени.

<sup>9</sup>При условии, что используется система с хорошей компенсацией омического падения потенциала. Иначе ток надежно измеряется не быстрее чем через 1 мс даже в растворах на основе такого хорошего растворителя, как вода.



Рассмотрим типичные для методов исследования нестационарных процессов уравнения (10.4) и (10.7):

$$\bar{C}(x, s) = A(s) \exp \left[ -x \left( \frac{s}{D} \right)^{1/2} \right] + \frac{C^*}{s}$$

и

$$\bar{i}(s) = FAD \left( \frac{\partial \bar{C}_O(x, s)}{\partial x} \right)_{(x=0)}$$

Несколько ранее мы рассматривали эти уравнения, чтобы получить интегральное соотношение, связывающее  $i(t)$  и  $C_O(0, t)$  и, конечно, концентрацию восстановленной формы вещества, которая, предполагается, всегда равна  $C^* - C_O(0, t)$ . Последнее означает, что вещества на электроде не накапливаются и не участвуют в побочных химических реакциях.

Теперь можно применить уравнение Нернста в качестве граничного условия с учетом линейности нарастания потенциала. Это приводит к:

$$\frac{C_O^{\text{el}}}{C_R^{\text{el}}} = \exp \left[ \frac{F(E_i - E^\circ - vt)}{RT} \right] \quad \text{или} \quad \frac{C_O^{\text{el}}}{C^* - C_O^{\text{el}}} = \exp \left[ \frac{F(E_i - E^\circ - vt)}{RT} \right]$$

или после упрощения:

$$\frac{C_O^{\text{el}}}{C^* - C_O^{\text{el}}} = (\xi_i)^{-1} \exp(-\sigma t). \quad (10.10)$$

Полагая  $\xi_i = \exp \left[ -\frac{F(E_i - E^\circ)}{RT} \right]$ , а  $\sigma = \frac{Fv}{RT}$ , можно разделить параметры:  $\xi_i$  — переменная величина;  $\sigma$  — постоянная величина.

Подробности расчета требуют глубоких математических знаний, которые выходят за рамки этой книги<sup>10</sup>.

Совместное решение уравнений (10.2) и (10.4) приводит к следующему выражению:

$$C_O^{\text{el}} = C^* - \left[ FA(\pi D)^{1/2} \right]^{-1} \int_0^t i(\tau)(t - \tau)^{1/2} dt,$$

которое с учетом (10.10) дает неявные соотношения  $i(t)$  или  $i(E)$ .

Графическое представление этого сложного выражения имеет вид, показанный на рис. 10.2, б. Отсюда можно извлечь важную количественную информацию о значениях потенциала пика и тока в пике, определяемых как:

$$E_p = E^\circ - 1,109 \frac{RT}{F} = E^\circ - 28,5 \text{ мВ при } 25^\circ \text{ C};$$

$$i_p = 0,446 F A C^* \left( \frac{FvD}{RT} \right)^{1/2} = (2,7 \cdot 10^5) A C^* (Dv)^{1/2} \text{ при } 25^\circ \text{ C}.$$

<sup>10</sup>Полный расчет дан в *Electrochimie, principes et applications*, Bard et Faulkner (см. библиографию).

Размерности входящих в эти выражения величин следующие:  $A$  —  $[\text{см}^2]$ ;  $D$  —  $[\text{см}^2/\text{с}]$ ;  $C^*$  —  $[\text{моль}/\text{см}^3]$ ;  $v$  —  $[\text{В}/\text{с}]$ .

Оказывается, что ток в пике изменяется линейно в зависимости от корня квадратного из скорости развертки, что является характерным для систем, в которых перенос осуществляется путем линейной полубесконечной диффузии (уравнение Рэндлса – Шевчика). Потенциал пика позволяет определить стандартный потенциал системы.

На циклической вольтамперограмме имеется пик на обратном ходе развертки потенциала. Этот пик можно наблюдать при использовании достаточно быстрой развертки, обеспечивающей условия, при которых восстановленное вещество не претерпевало бы никаких химических превращений в выбранном интервале потенциалов. В других условиях требуется проводить более глубокий анализ (см. гл. 13). Если выбрать в качестве потенциала реверса потенциал, который достаточно далеко удален от пикового, то можно показать, что полусумма потенциалов прямого и обратного пиков равна  $E^\circ$ , а разность потенциалов между этими пиками составляет  $2,2 \frac{RT}{F}$  (56,5 мВ при 25 °С). Эта разность не зависит от скорости развертки, что является отличительной особенностью быстрого электронного переноса (область применимости уравнения Нернста).

#### Отступление 10.1. Число обменивающихся электронов

В рамках этой главы мы полагали, что молекула обменивается с электродом одним электроном. Строго говоря, это справедливо для большинства случаев, когда речь идет об элементарных процессах. Во всяком случае, редко может осуществляться переход двух электронов одновременно. Если же второй электрон переходит при более положительном потенциале, чем первый, то это будет выглядеть как переход двух электронов в одном акте. Подобный механизм может иметь место для некоторых металлов, таких, например, как олово: степень окисления Sn(III) не существует, а восстановление Sn(IV) идет прямо до Sn(II). Это может произойти также, если очень быстрая химическая реакция (протонизация) следует непосредственно после переноса первого электрона (случай хинона при некоторых значениях рН). Тогда форма вольтамперограммы меняется. Она сужается, и разность потенциалов пиков прямого и обратного хода достигает 28,3 мВ. Разумеется, увеличивается также и ток в пике (в  $2^{3/2}$  раза). Следует обратить внимание, что это не справедливо, если второй электрон переходит при явно более благоприятном потенциале (не менее 60 мВ), чем первый. Если два и более электронов переходят при одном и том же потенциале (молекулы с двумя или более электроактивными центрами одинаковой природы, причем эти центры достаточно удалены друг от друга, чтобы не было взаимодействия между ними),

наблюдается простое сложение токов, и форма кривой практически не меняется.

Действительно, на молекулу, которая имеет два строго идентичных электроактивных центра, достаточно удаленных друг от друга для исключения всех электростатических взаимодействий, два электрона не переходили бы при строго одинаковом потенциале. В этом случае имел бы место сдвиг второго пика (отвечающего переходу второго электрона при более отрицательном потенциале, если речь идет о восстановлении), равный  $(RT/F) \ln 2$ , что составляет около 35 мВ при 25 °С. Это происходит вследствие энтропийного фактора, связанного с выбором активного центра для первого восстановления: вначале оба центра находятся в окисленном состоянии, одно из которых перестает существовать после переноса первого электрона. Важную роль играет также связь потенциала со свободной энтальпией реакции ( $\Delta_r G = -FE$  на электрон).

Таким образом, обмен двумя электронами при одном потенциале может происходить, если переход второго более благоприятен точно при этом значении потенциала (на уровень  $\Delta_r H$ ). В этом случае циклическая вольтамперограмма становится строго гомотетичной аналогичной зависимости для случая молекулы, которая имела бы только один электроактивный центр, склонный к восстановлению (при потенциале перехода первого электрона). На практике, в случае двух идентичных активных центров наличие только энтропийного фактора очень слабо меняет форму кривой ( $\Delta E_p$  немного превосходит 56,5 мВ) по сравнению со случаем одного обмениваемого электрона. Расчетный пиковый ток удваивается (здесь, строго говоря, также существует различие, но в этом случае оно незначительно), что хорошо отражает аддитивность при обмене двумя электронам.

Во многих книгах по электрохимии рассматривается общий подход с участием « $n$ » электронов. Этот коэффициент с изменяющимися показателями степени входит во многие результаты, и его наличие сильно усложняет анализ. В действительности  $n$  почти всегда равно 1. В редких случаях, рассмотренных в этом отступлении, можно встретить  $n = 2$ , но никогда больше! Поэтому мы выбрали для рассмотрения элементарный акт, соответствующий  $n = 1$ , что к тому же делает допущения и расчеты более ясными.

## 10.5. Необратимые (ненернстовские) системы

Речь идет о системах, для которых уравнение Нернста неприменимо, потому что реакция электронного перехода является недостаточно быстрой.

Тогда в основном используется кинетическое уравнение типа Батлера – Фольмера. Это позволяет рассчитать ток в рамках хроноамперометрии и циклической вольтамперометрии. Однако в каждом случае расчет становится очень сложным, и мы дадим только полезные указания, используя которые можно извлекать необходимую информацию из экспериментальных результатов.

### 10.5.1. Хроноамперометрия

В этом случае скачок потенциала всегда задается таким, чтобы на электроде реакция протекала до конца. Если этого не сделать, расчет становится, действительно, очень сложным и часто бесполезным. При задании достаточного по величине скачка потенциала на электроде будет реализовано условие  $C_O(0, t) = C_O^{el} = 0$ . Тогда уравнение переноса остается справедливым и применимо уравнение Коттрелла. На практике надо просто убедиться, что условие относительно величины скачка потенциала выполняется. Для этого можно, например, измерить циклическую вольтамперограмму и выбрать потенциал на 200 мВ отрицательнее<sup>11</sup> потенциала пика. Данный потенциал будет заведомо более отрицательным, чем нернстовский.

### 10.5.2. Циклическая вольтамперометрия

Очевидно, что расчет зависимости  $i(E)$  весьма сложен, однако всегда можно воспользоваться значениями потенциала пика и тока в пике. Они имеют вид:

$$E_p = E^\circ - \left( \frac{RT}{\alpha F} \right) \left[ 0,708 + \ln \left( \frac{D^{1/2}}{k^\circ} \right) + \ln \left( \frac{\alpha F v}{RT} \right)^{1/2} \right];$$

$$i_p = (2,99 \cdot 10^5) F A C^\circ (\alpha v D)^{1/2}.$$

Здесь  $k^\circ$  выражено в см/с, прочие переменные имеют размерности, приведенные выше.

Влияние необратимости проявляется в основном в том, что кривые деформируются в сторону более отрицательных потенциалов (для реакции восстановления). Внимание: кривые не смещаются, как в случае сопутствующей химической реакции (см. гл. 13), они просто растягиваются.

В циклической вольтамперометрии разность потенциалов между пиками на прямом и обратном ходе развертки изменяется как функция параметра  $\varphi = \frac{k^\circ}{(\pi v F D / RT)^{1/2}}$ . Отметим, что параметр асимметрии  $\alpha$  не

<sup>11</sup> Для реакции восстановления.

влияет на разность потенциалов этих пиков<sup>12</sup>. Она зависит только от константы скорости электронного перехода и, конечно, от скорости развертки, которая играет роль противодействия последней. Система может быть обратимой или необратимой в зависимости от скорости развертки: параметр  $\varphi$  отражает конкуренцию между скоростью электронного переноса ( $k^\circ$ ) и скоростью развертки потенциала ( $v$ ). Вероятность наблюдать ограничение по кинетике электронного переноса увеличивается с увеличением скорости линейного нарастания потенциала. И наоборот, медленная развертка приближает нас к условиям, отвечающим уравнению Нернста (которому отвечает  $\varphi$ , стремящееся к бесконечности). В табл. 10.1 приведено несколько значений  $\Delta E_p$  в зависимости от  $\varphi$ . Можно видеть, что как только  $\varphi$  достигает значения 20, мы почти возвращаемся к обратимой системе (подчиняющейся уравнению Нернста). И наоборот, видно, что при малых значениях  $\varphi$  разность между потенциалами пиков становится очень большой. Необратимость электронного переноса иногда мешает наблюдать влияние сопутствующей химической реакции и не дает возможности заметить сигнал «возврата» (т. е. на обратном ходе развертки), если между потенциалами окисления и восстановления «вклинивается» другая редокс-пара.

Таблица 10.1. Разность потенциалов пиков в циклической вольтамперометрии в зависимости от параметра  $\varphi$  при 25 °С

$\varphi$	$\Delta E_p$ , мВ при 25 °С
20	61
2	72
0,5	105
0,1	212

## 10.6. Иные методы исследования переходных процессов

Существуют и другие методы исследования нестационарных процессов, которые доказали свою полезность в решении некоторых практических задач. Однако их использование, как правило, достаточно ограничено. Далее мы приведем два таких примера: хронопотенциометрия и двухимпульсная хроноамперометрия. Хронопотенциометрия при постоянном токе представляет учебный интерес, а двухимпульсная хроноамперометрия (DSC — *double step chronoamperometry*) иногда используется для анализа механизма электродных реакций.

<sup>12</sup>  $0,3 < \alpha < 0,7$

### 10.6.1. Хронопотенциометрия при постоянном токе

В этом методе на электрод накладывается постоянный ток<sup>13</sup> и регистрируется эволюция его потенциала от времени. Очевидно, что на зависимостях потенциала от времени должны наблюдаться разрывы при  $t = 0$ , а также при некотором большом значении  $t$ . Последнее связано с тем, что в условиях плоской диффузии в неподвижном растворе, какой бы ни была концентрация реагирующего вещества, ток на электроде в конце концов должен стремиться к нулю при любом потенциале. Другими словами, наступит интервал времени, в котором диффузия окажется неспособной обеспечить достаточный поток вещества для поддержания тока на уровне  $i$ .

Задачу будем решать в пространстве Лапласа, где преобразованием (изображением)  $i$  будет  $i/s$ . Как и в методах, основанных на задании потенциала, прежде чем полностью решить задачу для постоянного тока, начнем решение с общего случая задания некоторого тока.

Мы, как всегда, располагаем уравнениями массопереноса, а также условием для потока, связывающим ток и градиент концентрации:

$$\bar{C}_O(x, s) = A(s) \exp \left[ -x \left( \frac{s}{D} \right)^{1/2} \right] + \frac{C^*}{s}; \quad (10.4)$$

$$\bar{C}_R(x, s) = -A(s) \exp \left[ -x \left( \frac{s}{D} \right)^{1/2} \right]$$

и

$$\bar{i}(s) = FAD \left( \frac{\partial \bar{C}_O(x, s)}{\partial x} \right)_{(x=0)}.$$

Из этих уравнений можно получить значение постоянной  $A(s)$  как функции тока  $\bar{i}(s)$ , поскольку последний является задаваемым параметром.

Запишем:

$$\bar{i}(s) = FAD [A(s)] \left( -\sqrt{\frac{s}{D}} \right) = -FA\sqrt{Ds} [A(s)].$$

Таким образом:  $A(s) = -\bar{i}(s)/FA\sqrt{Ds}$ .

Заменяя  $A(s)$  его значением, получим преобразования концентраций:

$$\bar{C}_O(x, s) = - \left[ \frac{\bar{i}(s)}{FA\sqrt{Ds}} \right] \exp \left[ -x \left( \frac{s}{D} \right)^{1/2} \right] + \frac{C^*}{s}$$

и

$$\bar{C}_R(x, s) = \frac{\bar{i}(s)}{FA\sqrt{Ds}} \exp \left[ -x \left( \frac{s}{D} \right)^{1/2} \right].$$

На этой стадии задача решена в пространстве Лапласа и теперь нужно

<sup>13</sup>Здесь происходит инверсия ролей соответственно тока и потенциала.

перейти к реальному току, чтобы продолжить решение до конца. Заменим  $\bar{i}(s)$  его значением  $i/s$  (согласно математическим таблицам, дающим преобразование Лапласа для постоянной величины).

Получаем:

$$\bar{C}_O(x, s) = - \left[ \frac{i}{(FAD^{1/2}s^{3/2})} \right] \exp \left[ -x \left( \frac{s}{D} \right)^{1/2} \right] + \frac{C^*}{s};$$

$$\bar{C}_R(x, s) = \left[ \frac{i}{FAD^{1/2}s^{3/2}} \right] \exp \left[ -x \left( \frac{s}{D} \right)^{1/2} \right].$$

На этой стадии можно перейти в реальное пространство, но для хроноамперометрии используемые математические функции не тривиальны. Поскольку потенциал связан с концентрациями на электроде, мы их выразим, исходя из вышеприведенных уравнений:

$$\bar{C}_O(0, x) = - \left[ \frac{i}{FAD^{1/2}s^{3/2}} \right] + \frac{C^*}{s}; \quad \bar{C}_R(0, s) = \left[ \frac{i}{FAD^{1/2}s^{2/3}} \right].$$

Теперь соответствующие реальные функции более просты. Для  $C_O^{\text{el}}$  находим следующее соотношение:

$$C_O^{\text{el}} = C^* - 2 \frac{it^{1/2}}{FAD^{1/2}\pi^{1/2}}. \quad (10.11)$$

Подобным же образом для  $C_R^{\text{el}}$  получаем:

$$C_R^{\text{el}} = 2 \frac{it^{1/2}}{FAD^{1/2}\pi^{1/2}}.$$

Уравнение (10.11) показывает, что существует время  $\tau$ , при котором концентрация становится нулевой, а при больших временах — отрицательной! Разумеется, этого не может быть. Когда время  $\tau$  достигнуто, мы выходим из области правильных расчетов, а потенциал резко смещается до значений, при которых возможна другая электрохимическая реакция (например, восстановление растворителя). Можно рассчитать  $\tau$ :

$$\tau^{1/2} = \frac{FAC^*D^{1/2}\pi^{1/2}}{2i} = 85\,500 \left( \frac{AC^*D^{1/2}}{i} \right). \quad (10.12)$$

Здесь единицы измерения следующие:  $[A]$  —  $\text{см}^2$ ;  $[C^*]$  — моль/ $\text{см}^3$ ;  $[D]$  —  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  $[i]$  — А.

Это уравнение, известное как *уравнение Санда*<sup>14</sup>, важно по многим соображениям. С одной стороны, оно фиксирует возможную длительность электролиза в неподвижном растворе. С другой стороны, определяя время  $\tau$ , оно позволяет упростить предыдущее уравнение.

<sup>14</sup>V. J. S. Sand, Philosophical Magazine 45 (1901) 1.

Очевидно, что:

$$C_O(0, t) = C_O^{el} = C^* \left[ 1 - \left( \frac{t}{\tau} \right)^{1/2} \right]$$

и симметрично  $C_R(0, t) = C_R^{el} = C^* (t/\tau)^{1/2}$ .

Наконец, можно вывести из этих выражений уравнение кривой зависимости  $E$  от  $t$ . Имеем:

$$\frac{C_O^{el}}{C_B^{el}} = \exp \left[ \frac{F(E - E^\circ)}{RT} \right],$$

откуда следует

$$E = E^\circ + \left( \frac{RT}{F} \right) \ln \left[ \frac{(1 - (t/\tau)^{1/2})}{(t/\tau)^{1/2}} \right]. \quad (10.13)$$

Вид этой кривой приведен на рис. 10.4. Она содержит одну точку перегиба при значении  $t = \tau/4$ . Ей отвечает значение потенциала  $E^\circ$ . Заметим, что на кривой «обратной полярограммы» переменная  $(t/\tau)^{1/2}$  играет ту же роль, что параметр  $i/i^l$  в «полярограмме».

Легко констатировать, что первая часть решения применима для любого задаваемого профиля тока. Следовательно, имея в наличии математический аппарат, можно определить любую кривую потенциал-время обратной электрохимической системы. Даже в случае необратимой системы уравнения переноса продолжают оставаться справедливыми, и система в принципе разрешима расчетными методами, даже если соответствующие функции не являются аналитическими.

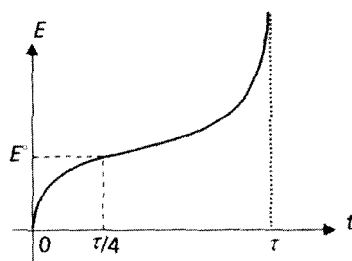


Рис. 10.4. Вид кривой хронопотенциометрии

### 10.6.2. Двухимпульсная хроноамперометрия

Этот метод состоит в наложении на электрод двух последовательных ступенек потенциала. Потенциал первой ступени отвечает области, где реакция протекает до конца, а на второй ступени — потенциал возвращается к начальному значению. Продолжительности ступенек равны соответственно  $\tau$  и  $2\tau$ . Получаются две кривые типа Коттрелла, но с различными абсолютными значениями тока, поскольку концентрация образующегося в ходе первой реакции вещества сильно отличается от  $C^*$  в момент  $\tau$  (каким бы ни было его значение). Рассмотрим соотношение  $r = i(2\tau)/i(\tau)$ .

Значение  $i(\tau)$  — это классический ток Коттрелла, определенный в момент  $\tau$ . В то же время уравнения, позволяющие рассчитать  $i(2\tau)$  и  $r$ , не



имеют аналитического решения и довольно сложны (вследствие сложности определения  $C_R$  в растворе в интервале, отвечающем второй ступени). Однако можно показать, что если нет реакции, потребляющей продукт электрохимической реакции (случай, рассматриваемый во всей этой главе), то соотношение  $r$  не зависит от  $\tau$  и равно 0,289. Конечно, если в процесс вмешивается химическая реакция, потребляющая  $R$ , то это соотношение уменьшается. Анализируя нормализованные кривые  $r/0,289 = f(\tau)$ , можно путем сравнения определить тип механизма участвующих в процессе химических реакций. Метод конкурентоспособен в сопоставлении с вращающимся дисковым электродом или циклической вольтамперометрией (подробнее см. в гл. 13). Но он требует более деликатного подхода при проведении анализа. Вместе с тем он имеет огромное достоинство, поскольку свободен от сложностей, связанных с кинетикой электронного перехода или изменениями состояния поверхности электрода. Он, в частности, оказался полезным при анализе механизма первой стадии полимеризации пирролов, которая осложняется вмешательством последующих стадий формирования полимера.

## Литература

- BARD A. J., FAULKNER L. L. — *Electrochimie, principes, methods et applications*. Ed. Masson, 1983, chap. 5–6.
- BRETT C. M. A., BRETT A. M. O. — *Electrochemistry; Principles, Methods and Applications*. Oxford Science Publications, 1993, chap. 9–10.

## ЧАСТЬ III

# ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ

## ГЛАВА II

### БАТАРЕИ И АККУМУЛЯТОРЫ

Гальванические элементы (батареи) являются источниками электрической энергии (источниками тока). При функционировании батареи в ней проходит окислительно-восстановительная химическая реакция, которая сопровождается обменом электронов. Химическая энергия реакции «выделяется» в форме электрической энергии, которая потребляется во внешней цепи. Гальванические элементы называют также первичными электрохимическими элементами (или первичными источниками тока). Каждый элемент характеризуется электродвижущей силой. Проходящая в нем окислительно-восстановительная реакция является самопроизвольной, т. е. такой, для которой  $\Delta_r G \cdot d\xi < 0$ .

Перезаряжаемые электрохимические источники тока (аккумуляторы) являются устройствами, редокс-системы которых обратимы. Они должны быть способными функционировать и как источники электрической энергии или батареи (разряд), и в качестве потребителей электрической

энергии или электролизеров (заряд). Эти устройства называют вторичными гальваническими элементами (вторичными источниками тока). Наиболее известным источником этого типа является свинцовый аккумулятор, используемый в большинстве автомобилей.

## 11.1. Батареи или электрохимические источники тока

### 11.1.1. Рассмотрение на примере элемента Даниэля

#### а) Принцип действия

В качестве примера рассмотрим функционирование элемента Даниэля, схема которого приведена на рис. 11.1.

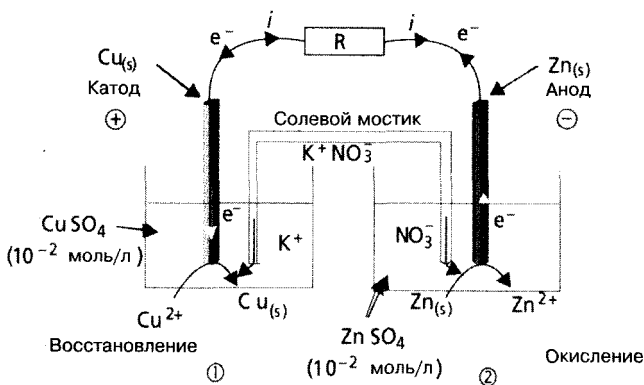


Рис. 11.1. Схема элемента Даниэля

Элемент Даниэля состоит из двух редокс-пар:  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$  и  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}$ . Электроны содержатся и в меди, и в цинке. Водные растворы содержат сильные электролиты  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{ZnSO}_4$  в концентрации, например,  $10^{-2}$  моль/л. Можно легко измерить электродвижущую силу (ЭДС) такого элемента, если заменить сопротивление  $R$ , показанное на рис. 11.1, вольтметром с бесконечным импедансом. В этих условиях в цепи не будет протекать никакого тока. ЭДС — это разность потенциалов, измеряемая при нулевом токе. Можно также рассчитать эту ЭДС, используя соотношение Нернста при  $25^\circ\text{C}$ .

На аноде происходит окисление цинка:

$$\begin{aligned} \text{Zn}_{(s)} &\rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-; & E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}} &= E_2 = \\ & & &= E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}}^\circ + \frac{0,06}{2} \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C_{\text{ref}}} = -0,77 - (0,03 \cdot 2) = -0,83 \text{ В.} \end{aligned}$$

На катоде происходит восстановление ионов  $\text{Cu}^{2+}$ :

$$\begin{aligned} \text{Cu}^{2+} + 2e^- &\rightarrow \text{Cu}_{(s)}; & E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}} &= E_1 = \\ &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C_{\text{ref}}} &= 0,34 - (0,03 \cdot 2) = 0,28 \text{ В.} \end{aligned}$$

Положительным полюсом является электрод 1, а отрицательным — электрод 2. Величина ЭДС, обозначенная как  $\Delta E$ , составляет:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = 0,28 + 0,83 = 1,11 \text{ В.}$$

Таким образом, элемент Даниэля будет генерировать электрическую энергию до выравнивания потенциалов  $E_1 = E_2$ . Перемещение электронов от отрицательного полюса к положительному во внешней цепи обеспечивает протекание тока  $i$ . Электроны протекают только в металлических проводниках внешней цепи (рис. 11.1)

**Примечание.** Солевой (или ионный) мостик обеспечивает соединение сосудов 1 и 2 и замыкание цепи. Он обычно состоит из агар-агарового геля, содержащего концентрированный раствор индифферентных ионов с близкими подвижностями (например,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ). Эти ионы перемещаются таким образом, чтобы обеспечить электронеутральность в каждом из сосудов:

- Сосуд 1: исчезновение  $\text{Cu}^{2+}$  и появление  $\text{K}^+$ .
- Сосуд 2: появление  $\text{Zn}^{2+}$  и появление  $\text{NO}_3^-$ .

Солевой мостик может быть заменен разделяющей пористой мембраной. В солевом мостике или пористой мембране создается потенциал жидкостного соединения  $E_j$ , величиной которого пренебрежем.

Элемент Даниэля условно может быть представлен как:



Вертикальная черта разделяет две различные фазы (например, твердое вещество – жидкость). Двойная черта в виде сплошных линий означает разделение двух электролитов пористой перегородкой<sup>1</sup>. При известной полярности батареи принято записывать отрицательный полюс слева, а положительный — справа. В этом случае ЭДС, равная разности потенциалов между правым и левым электродами при нулевом токе, будет величиной положительной.

$$[U]_{i=0} = E_{\text{справа}} - E_{\text{слева}}.$$

<sup>1</sup> Двойная черта в виде штриховых линий по соглашению IUPAC означает разделение солевым мостиком.

Стандартная ЭДС определится выражением:

$$[U]_{i=0}^{\circ} = E_{\text{справа}}^{\circ} - E_{\text{слева}}^{\circ}$$

Для элемента Даниэля стандартная ЭДС равна:

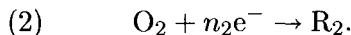
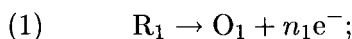
$$U = 0,34 - (-0,77) = 1,11 \text{ В.}$$

**Примечание.** По соглашению (конгресс в Стокгольме в 1953 г.) ЭДС электрохимической ячейки (или источника тока) представляет собой алгебраическую разность потенциалов между правым и левым электродами в условиях их электрохимического равновесия. Из этого следует, что на правом электроде идет процесс восстановления, а на левом — окисления. Будучи алгебраической величиной, ЭДС может быть как положительной, так и отрицательной.

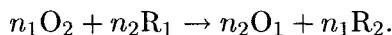
б) Обобщение

Рассмотрим две редокс-пары  $O_1/R_1$  и  $O_2/R_2$ . Равновесный потенциал  $E_1$  первой пары меньше равновесного потенциала  $E_2$  второй пары. Металлы электродов рассматриваются как инертный.

На аноде (1) происходит окисление  $R_1$ , а на катоде (2) — восстановление  $O_2$ :



Итоговым уравнением окислительно-восстановительной реакции действующего гальванического элемента будет:



Если обе системы рассматриваются как быстрые, работу такого источника иллюстрируют вольт-амперные характеристики (рис. 11.2).

Напряжение  $\Delta E$  на зажимах батареи при нулевом токе называется ЭДС.

Ее значение рассчитывается как простая разность:

$$[U]_{i=0} = E_{2\text{eq}} - E_{1\text{eq}}.$$

При функционировании батареи протекание электрического тока  $i$  вызывает омическое падение напряжения  $ri$  и, как следствие, — эффект Джоуля ( $r$  — внутреннее сопротивление батареи). Потенциал анода становится равным:

$$E_1 = E_{1\text{eq}} + \eta_1 \quad (\eta_1 > 0),$$

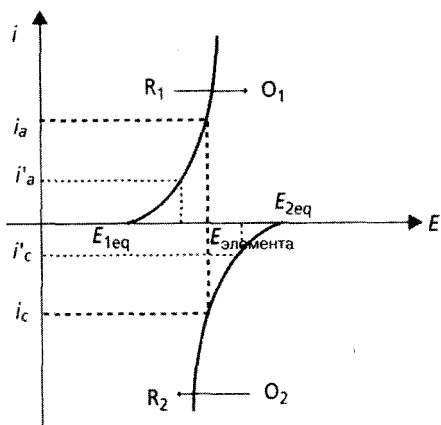


Рис. 11.2. Рабочие вольт-амперные характеристики батареи (источника тока)

а катода:

$$E_2 = E_{2\text{eq}} + \eta_2 \quad (\eta_2 < 0).$$

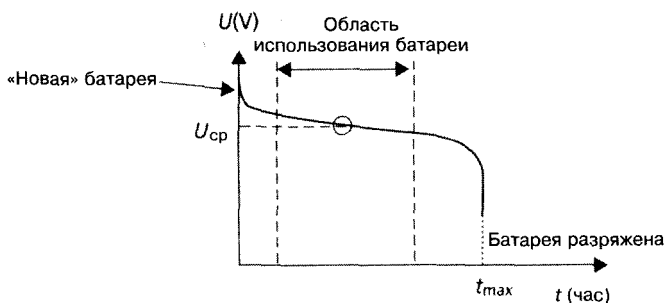
Напряжение  $U$  на зажимах батареи при протекании тока  $i$  определяется выражением:

$$U = E_2 - E_1 - ri = [E_{2\text{eq}} - E_{1\text{eq}}] + [\eta_2 - \eta_1] - ri.$$

Здесь слагаемое  $[E_{2\text{eq}} - E_{1\text{eq}}]$  характеризует термодинамические свойства батареи;  $[\eta_2 - \eta_1]$  — ее кинетические свойства;  $ri$  — электрические (омические) свойства.

Электрохимическая батарея характеризуется кривой разряда  $U = f(t)$ , приведенной на рис. 11.3, т.е. зависимостью генерируемого напряжения от времени.

**Рис. 11.3.** Кривая разряда батареи  $U = f(t)$



Резкое падение напряжения и тока отвечает максимальной длительности работы батареи  $t_{\text{max}}$  (рис. 11.3). Максимальное количество электричества, которое может обеспечить батарея, называется ее емкостью и обозначается  $C$ . Она измеряется в ампер-часах. Для среднего тока  $i_{\text{ср}}$ , соответствующего площадке на кривой  $f(t)$ , емкость определяется как:

$$C = i_{\text{ср}} t_{\text{max}}.$$

Полная энергия, которую способна выдать батарея, называется удельной электрической энергией на единицу массы

$$E_m = \frac{U_{\text{ср}} i_{\text{ср}} t_{\text{ср}}}{m}.$$

Здесь  $U_{\text{ср}}$  — среднее напряжение;  $m$  — масса батареи. Удельная электрическая энергия батареи на единицу массы выражается в ватт-часах на килограмм ( $\text{Вт} \cdot \text{час}/\text{кг}$ ). Полная энергия, которую способна выдать батарея, отнесенная к ее объему, называется удельной электрической энергией на единицу объема. Она измеряется в ватт-часах на кубический метр ( $\text{Вт} \cdot \text{час}/\text{м}^3$ ).

в) Зависимость ЭДС батареи от температуры

Выражение для бесконечно малого изменения свободной энтальпии имеет вид:

$$dG = -SdT + VdP + \Delta_r G d\xi.$$

Учитывая соотношение между  $\Delta_r G$  и  $E$  (см. гл. 3), имеем:

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,P} = -\Delta_r S = \left(\frac{\partial(\Delta_r G)}{\partial T}\right)_{T,\xi} = -nF \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T}\right)_{P,\xi}.$$

Или:

$$\Delta_r S = nF \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T}\right)_{P,\xi}.$$

Из выражений, определяющих  $\Delta_r G$  и  $\Delta_r S$ , выводится уравнение

$$\Delta_r H = \Delta_r G + T\Delta_r S = nF \left(-\Delta E + T \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T}\right)_{P,\xi}\right).$$

Отсюда получаются следующие соотношения:

$$\Delta_r G = -nF\Delta E; \quad \Delta_r S = nF \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T}\right)_{P,\xi}$$

$$\Delta_r H = nF \left(-\Delta E + T \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T}\right)_{P,\xi}\right).$$

Эти соотношения приходится уточнять, особенно если составляющие берутся в их стандартном состоянии. В этом случае частные производные заменяются полными, потому что стандартные величины зависят только от температуры. Тогда предыдущие соотношения принимают вид:

$$\Delta_r G^\circ = -nF\Delta E^\circ; \quad \Delta_r S^\circ = nF \left(\frac{d\Delta E^\circ}{dT}\right)_{P,\xi}$$

$$\Delta_r H^\circ = nF \left(-\Delta E^\circ + T \left(\frac{d\Delta E^\circ}{dT}\right)_{P,\xi}\right).$$

Здесь  $\frac{d\Delta E^\circ}{dT}$  называется температурным коэффициентом батареи. Он получается из кривой  $\Delta E^\circ = f(T)$ . Уравнения справедливы только для ограниченного интервала температур<sup>2</sup> (около 50 °C). Отсюда получаются значения величин  $\Delta_r S^\circ$ ,  $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r G^\circ$ .

### 11.1.2. Другие коммерческие батареи

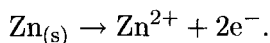
а) Элемент Лекланше или солевая батарея

Имеются две пары:  $Zn^{2+}/Zn_{(s)}$  и  $MnO_{2(s)}/Mn_2O_{3(s)}$ .

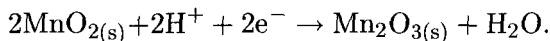
<sup>2</sup>Так как только для узкого интервала температур правомерно пренебречь зависимостями  $\Delta_r S^\circ$ ,  $\Delta_r H^\circ$  от  $T$ .

**Примечание.** Используется также пара  $\text{MnO}_{2(s)}/\text{MnOOH}$  вместо пары  $\text{MnO}_{2(s)}/\text{Mn}_2\text{O}_{3(s)}$ .

На отрицательном полюсе происходит окисление цинка:



На положительном полюсе происходит восстановление диоксида марганца:



Анод штампуется в форме цинкового стаканчика, содержащего электролит (рис. 11.4).

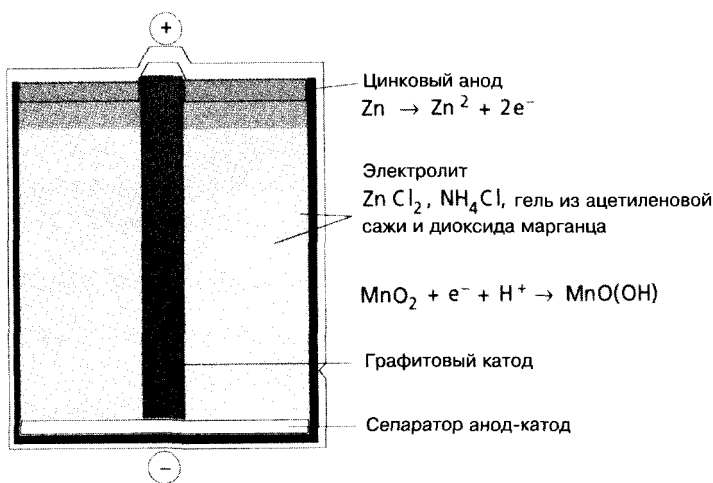


Рис. 11.4. Схема цилиндрической батареи, вариант элемента Лекланше

Электролит — гель, содержащий хлорид цинка ( $\text{ZnCl}_2$ ) и хлорид аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) (солевой раствор), откуда и происходит название «солевая батарея». Хлорид цинка уменьшает коррозию цинка и создает высокую ионную проводимость раствора. Для ограничения подвижности жидкой фазы используется электролит в виде геля. Это достигается с помощью добавления крахмала (откуда и происходит название «сухих» батарей). ЭДС составляет 1,5 В, удельная электрическая энергия на единицу массы порядка 80 Вт · час/кг.

### б) Щелочные батареи

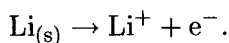
Для улучшения характеристик батарей солевой электролит заменяют электролитом на основе гидроксида калия (отсюда и термин «щелочные батареи»). Анод остается цинковым, а в качестве катода применяют либо оксид марганца, либо оксид ртути или оксид серебра. Анод готовится из цинкового порошка, и весь состав заключается в корпус из никелевой



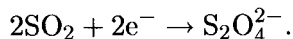
стали. Оксид марганца, ртути или серебра спрессовывается с порошком углерода, что позволяет получить большие величины тока. ЭДС в зависимости от используемого катода варьируется от 1,5 до 1,4 В. Удельная энергия на единицу массы составляет около 120 Вт · час/кг.

в) Литиевые батареи (таблеточные батареи)

Использование лития привело к значительному увеличению ЭДС батарей. Литий обладает малой удельной массой, что позволяет изготавливать легкие источники тока с большой удельной энергией на единицу массы. В этих источниках необходимо использовать неводный растворитель, так как литий бурно реагирует с водой. Электролитом является бромид лития LiBr или перхлорат лития LiClO<sub>4</sub> в неводном растворителе (жидкий диоксид серы, хлористый тионил SOCl<sub>2</sub>, хлористый сульфурил SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, либо тетрагидрофуран). Жидкий диоксид серы может работать также как окислительная пара. На аноде (отрицательный полюс) происходит окисление лития в соответствии с реакцией:



На катоде (положительный полюс) происходит восстановление диоксида серы по реакции:



У этой батареи ЭДС составляет 3,0 В, удельная энергия на единицу массы — 330 Вт · час/кг.

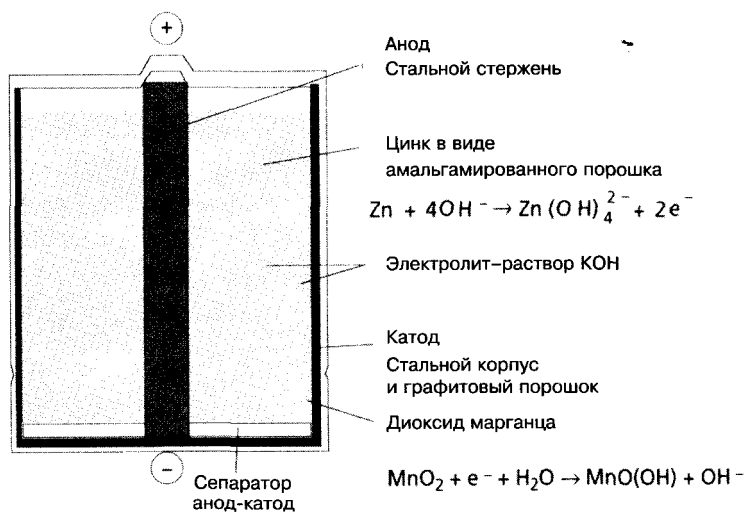


Рис. 11.5. Схема цилиндрической «щелочно-марганцевой» батареи

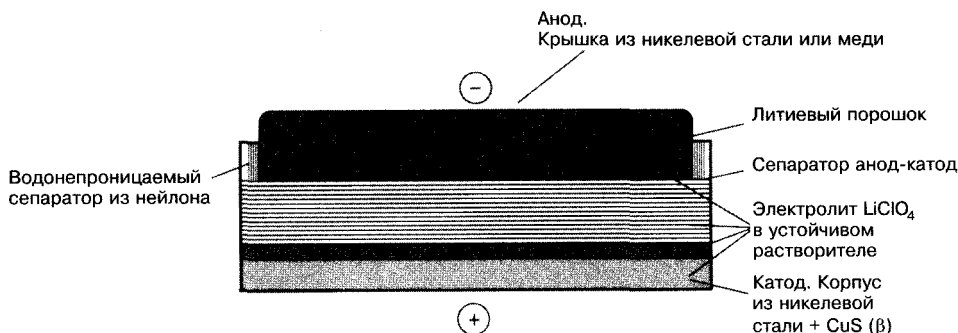


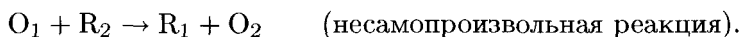
Рис. 11.6. Литиевая батарея (таблеточная)

## 11.2. Перезаряжаемые электрохимические источники тока (аккумуляторы)

### 11.2.1. Определение

Перезаряжаемым электрохимическим источником тока (или аккумулятором) является устройство, в котором редокс-системы, назовем их 1 и 2, должны быть обратимыми. Они должны быть способными функционировать как в режиме генератора энергии или батареи (период разряда), так и в режиме акцептора электрической энергии или электролизера (период заряжения). Эти устройства называются вторичными электрохимическими источниками тока. Итоговые уравнения окислительно-восстановительных химических реакций, протекающих между парами 1 и 2 во время заряда и разряда, таковы:

Заряд:



Разряд:



Эти суммарные реакции имеют противоположное направление.

### 11.2.2. Условия перезаряжаемости батареи

Условие перезаряжаемости аккумулятора изначально связано с природой входящих в него редокс-пар. Если пары 1 и 2 обратимы, то получаемые при работе батареи продукты соответствующих электрохимических реакций могут быть преобразованы в исходные вещества путем поглощения электрической энергии ( $O_1 \rightarrow R_1$ ) и ( $R_2 \rightarrow O_2$ ). Другими словами, про-

ходящие при разряде электрохимические реакции способны протекать в обратном направлении для преобразования продуктов разряда в исходные электроактивные вещества. В этом случае, приложив между электродами напряжение, достаточное, чтобы заставить функционировать анод в режиме катода и катод — в режиме анода, мы можем провести перезарядку аккумулятора. Необходимо, чтобы это напряжение  $U'$  было больше ЭДС источника тока, так как следует учитывать омическое падение напряжения в нем и возможные перенапряжения на электродах (рис. 11.7, б). То есть:

$$U' = E_2 - E_1 + \eta_{2a} - \eta_{1c} + ri.$$

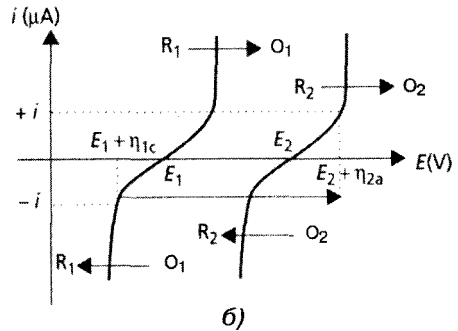
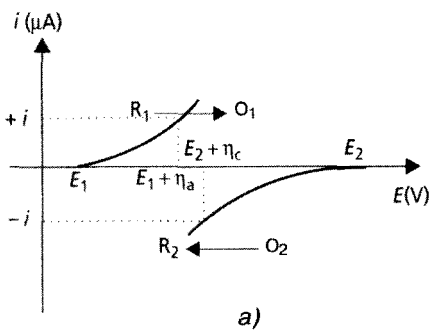


Рис. 11.7. а) — зарядка аккумулятора; б) — разряд аккумулятора

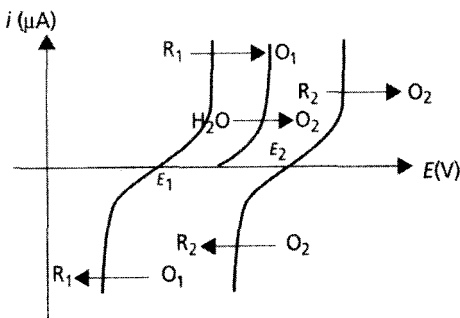


Рис. 11.8. Окисление воды, препятствующее перезарядке батареи  $O_1/R_1$

Электрохимическая батарея (первичный электрохимический источник тока) не перезаряжаема, если, хотя бы одна из используемых в ней электрохимических пар необратима. Например, окисление  $R_2$  или восстановление  $O_1$  не может осуществиться, если предпочтительно прохождение другой реакции. На рис. 11.8 для батареи  $O_2/R_1$  окислению  $R_2$  препятствует окисление растворителя (воды).

### 11.2.3. Свинцовые аккумуляторы

Эти аккумуляторы используются как батареи для запуска двигателя автомобилей<sup>3</sup>. В аккумуляторе свинцовые электроды погружены в раствор серной кислоты, концентрация которой 4,5 моль/л (рис. 11.9). Схематически гальваническая цепь может быть представлена следующим образом:

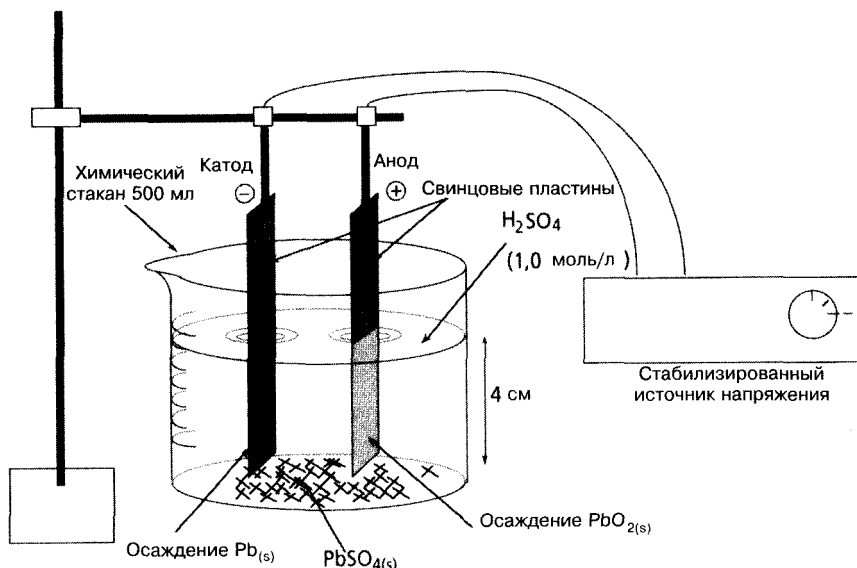
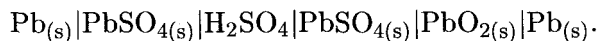
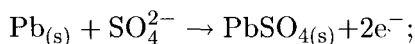


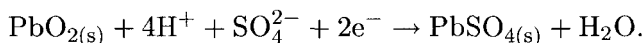
Рис. 11.9. Экспериментальная схема зарядки свинцового аккумулятора

В ходе разряда аккумулятор вырабатывает электрическую энергию. Во время разряда происходят следующие окислительно-восстановительные реакции:

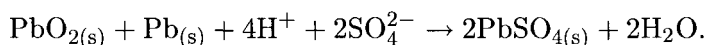
– на аноде (окисление):



– на катоде (восстановление):



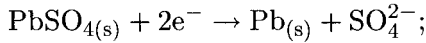
Итоговое уравнение химической реакции в ходе разряда имеет вид:



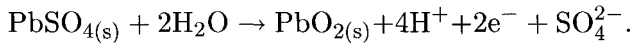
<sup>3</sup> Автомобильная аккумуляторная батарея в действительности состоит из шести последовательно соединенных аккумуляторов с ЭДС каждого 2,0 В.

В ходе заряжения аккумулятора функционирует как акцептор электрической энергии, а реакции протекают в обратном по сравнению с разрядом направлении:

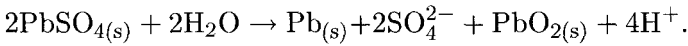
– на катоде (восстановление):



– на аноде (окисление):



Итог заряжения:



После 10 минутного заряжения (при токе 14 мА, расстоянии между пластинами 2 см и высоте погружения электродов в раствор 4 см) наблюдаются кривые разряда, приведенные на рис. 11.10.

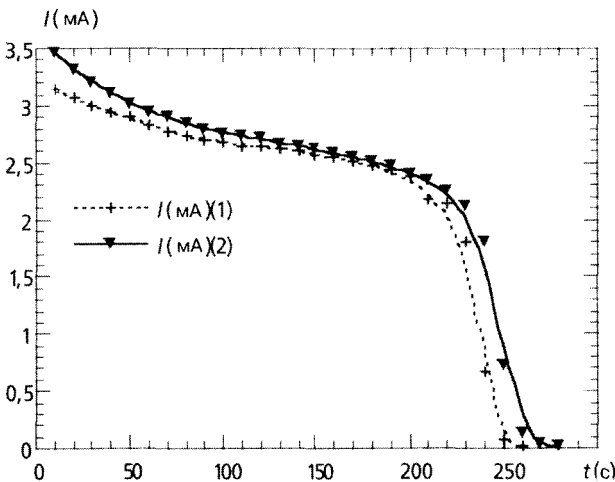


Рис. 11.10. Кривые первого и второго разряда свинцового аккумулятора

Видно, что время разряда в каждом опыте остается неизменным и составляет около 200 с (при токе разряда  $i \approx 2,5$  мА). Совершенно очевидно, что чем больше время заряжения аккумулятора, тем дольше он может работать. Кривые разряда хорошо воспроизводятся: аккумулятор является надежным устройством. Второй разряд несколько эффективнее первого.

**Примечание.** Во время зарядки аккумулятора может начаться окисление воды на аноде и ее восстановление на катоде. Газовыделение в конце зарядки связано с электролизом воды и выделением водорода и кислорода в молекулярной форме. В герметичных батареях газовыделение может привести к взрыву.

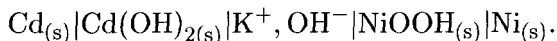
Емкость на единицу массы (теоретическая) составляет  $120 \text{ А} \cdot \text{час/кг}$ , а удельная энергия на единицу массы —  $30 \text{ Вт} \cdot \text{час/кг}$ . Можно контролировать состояние заряженности свинцового аккумулятора, измеряя ареометром плотность электролита, так как в ходе разряда происходит потребление серной кислоты. Плотность электролита в полностью заряженной батарее должна быть не меньше  $1,2 \text{ г/мл}$ .

*Примечание.* Гастон Планте (1834–1889) в 1859 г. представил первую свинцовую батарею. Успех был предопределен низкой стоимостью свинца и серной кислоты, простотой изготовления, большим (несколько лет) средним сроком службы батареи, а также таким замечательным свойством предложенной системы как получение 2 фарадеев электрического заряда из 1 грамм-моля свинца. Однако этот аккумулятор нельзя назвать экологически чистым из-за наличия свинца.

#### 11.2.4. Никель-кадмиевый аккумулятор

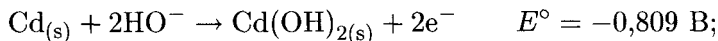
Никель-кадмиевые аккумуляторы, учитывая их большую прочность и более высокую мощность, могут заменить свинцовые в некоторых практических приложениях<sup>4</sup>. В этих аккумуляторах используются никелевые и кадмиевые электроды, а электролитом служит концентрированный раствор КОН. ЭДС аккумулятора достигает  $1,3 \text{ В}$ . Существенным недостатком является высокая стоимость кадмия и его токсичность.

Электрохимическая цепь аккумулятора имеет вид:



В ходе разряда аккумулятора на электродах протекают следующие электрохимические реакции:

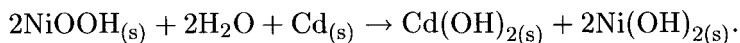
– на аноде (окисление):



– на катоде (восстановление):



Суммарная химическая реакция при разряде (реакция, обратная зарядке) имеет вид:



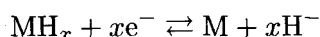
Эти аккумуляторы давно рассматривались в качестве аккумуляторов для автомобилей (Жунье в 1899 г., Эдисон в 1900 г.), поскольку они прочнее и мощнее свинцовых. Удельная емкость на единицу массы составляет  $180 \text{ А} \cdot \text{час/кг}$ , а удельная энергия на единицу массы —  $35 \text{ Вт} \cdot \text{час/кг}$ .

<sup>4</sup>В фотовспышках, переносных электродрелях.

### 11.2.5. Другие типы аккумуляторов

В связи со все возрастающей потребностью создания экологически чистого автомобиля (электромобиля), а также с использованием мобильных устройств с интегрированными источниками питания (мобильные телефоны, плееры и т. д.) разрабатываются и другие типы аккумуляторов.

Металлгидридные аккумуляторы были разработаны в 1970-х годах. В этих устройствах используется свойство некоторых интерметаллических соединений на основе редкоземельных элементов, циркония и переходных металлов аккумулировать большое количество диффундирующего в них водорода. Протекающая в этих соединениях обратимая реакция



контролируется изменением давления молекулярного водорода. Эти аккумуляторы используются в некоторых переносных устройствах, таких как мобильные телефоны, беспроводный электроинструмент и др.

Литиевые аккумуляторы значительно продвинулись с 1993 г. Некоторое неудобство связано с использованием в них неводных электролитов. Литий-полимерные аккумуляторы, разрабатываемые с 1980-х годов, могут быть легко миниатюризированы. В аккумуляторах, основанных на интеркаляции лития, во время цикла заряжения (отрицательный полюс) ионы лития, выходящие из положительного электрода, который состоит из смешанных оксидов или сульфидов металлов типа  $\text{LiMO}_2$ , разряжаются и внедряются в углерод. В ходе разряда интеркалированные в углеродную матрицу (анод) атомы лития окисляются и в виде ионов интеркалируются в нестехиометрический оксид  $\text{Li}_{(1-x)}\text{MnO}_2$  (катод).

Количество электричества на единицу массы для этого типа аккумуляторов составляет порядка  $140 \text{ А} \cdot \text{час/кг}$  при напряжении порядка  $4,0 \text{ В}$ . Наиболее распространены три типа комбинации электродов:  $(\text{Li}-\text{V}_2\text{O}_5)$ ,  $(\text{Li}-\text{C})$  и  $(\text{Li}-\text{Nb}/\text{V}_2\text{O}_5)$ , которые применяются в таблеточных или игольчатых литиевых аккумуляторах. Поскольку эти аккумуляторы имеют небольшие заряды, они находят очень специфическое применение, например в постоянных заминающих устройствах компьютеров.

## 11.3. Топливные элементы

Ископаемые топлива представляют собой важный источник энергии, но их преобразование в электрическую энергию происходит с очень низким КПД. В производстве электроэнергии тепло реакции сгорания углеводородов используется для превращения воды в пар, который заставляет вращаться турбину, которая, в свою очередь, приводит во вращение генератор. Во всей этой цепочке огромное количество освобожденной энер-

гии теряется в результате рассеивания тепловой энергии в окружающем пространстве. Кроме того, это опосредованное преобразование энергии имеет и другие недостатки, связанные с ограниченностью запасов ископаемых видов топлива и экологическими проблемами.

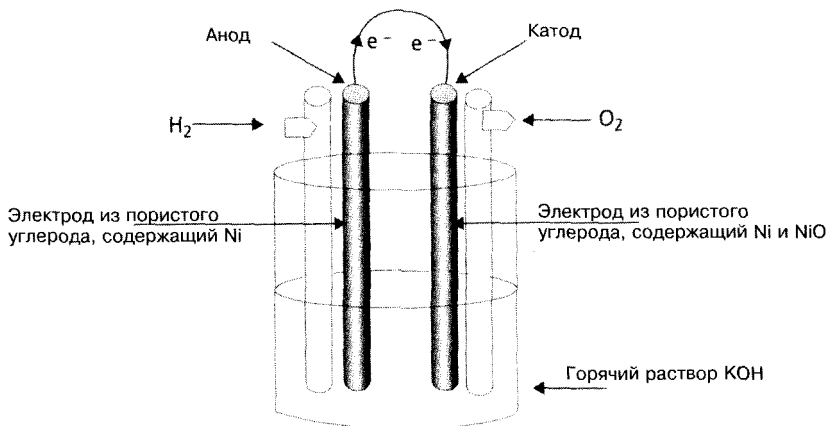
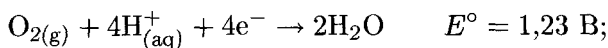


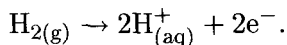
Рис. 11.11. Схема водородно-кислородного топливного элемента

В топливном элементе происходит прямое непрерывное преобразование химической энергии топлива (углеводородов, метанола, водорода и т. д.) в электрическую. В топливных элементах, использующих водород и кислород, происходят реакции, обратные тем, которые реализуются при электролизе воды (рис. 11.11):

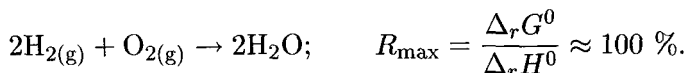
– на катоде:



– на аноде:



Полная реакция имеет вид:



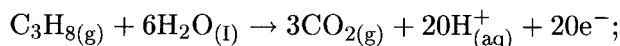
Заметим, что катодная реакция (восстановление кислорода) требует использования таких катализаторов, как никель, серебро, оксиды переходных и благородных металлов, которые могут повысить стоимость эксплуатации.

**Примечание.** Если используется электролит на основе гидроксида калия (щелочные топливные элементы и др.), предыдущие уравнения должны быть записаны для щелочной среды.

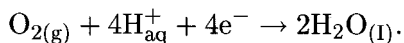


В дополнение к системе водород/кислород были разработаны и другие типы топливных элементов, использующие, например, систему пропан/кислород. На электродах тогда протекают следующие реакции:

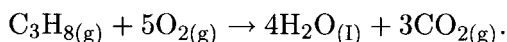
– на аноде:



– на катоде:



Полная реакция записывается в виде:



**Примечание 1.** Полная предыдущая реакция идентична сгоранию пропана в кислороде.

**Примечание 2.** Топливные элементы содержат подвижные части (насосы, клапаны), работающие в коррозионных условиях (кислотные или щелочные электролиты), которые осложняют их функционирование в течение продолжительного времени.

## Литература

- BARD A. J., FAULKNER L. R. — *Electrochemical Methods, fundamentals and applications*. 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley.
- DANAIRE V., MOREAU C., DANION-BOUGOT R., TALLEC A. — *Expériences sur les piles électrochimiques*. BUP 563, 675.
- DAUMARE F., GOUBARD F., GRIESMAR P., SADKI S. — *La chimie en CAPES, préparation méthodique aux épreuves écrites, 1. Chimie physique et inorganique*. Hermann, 2002.
- МАНЕ Е. — *Les électrodes, témoins de l'évolution de l'électrochimie deux cents ans après Luigi Galvani* (Revue du Palais de la découverte). n° 226, mars 1999.
- ROCHAIX C. — *Electrochimie, thermodynamique-cinétique*. Nathan, 1996.
- SARRAZIN J., VERDAGUER M., — *L'oxydoréduction, concepts et expériences*. Ellipses, 1991.

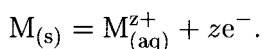
Большинство металлов окисляется кислородом воздуха относительно медленно. Электрохимическая коррозия ускоряется при наличии влаги, особенно в зонах неоднородности больших конструкций, таких как корабли, мосты, самолеты, Эйфелева башня и т. д..

Цена разрушений, провоцируемых электрохимической коррозией, достигает десятков миллиардов евро в год. Одной из крупнейших задач электрохимии является замедление, по возможности самым разумным способом, этого естественного процесса износа металлов.

### 12.1. Введение

#### 12.1.1. Природа и типы коррозии

Коррозия — это окислительно-восстановительная реакция, протекающая между металлом и окружающей средой, содержащей окислительные реагенты. В ходе такой реакции металлы  $M$  окисляются до растворимого состояния  $M_{(aq)}^{z+}$ :



Коррозия называется *сухой*, если окисляющие вещества находятся в газовой фазе (например, коррозия кислородом воздуха), и *влажной*, если окисляющие вещества находятся в водном растворе (например, коррозия стали в морской среде).

При влажной коррозии основными окисляющими веществами являются растворенный кислород и протоны. Например, металлическое железо ( $Fe_{(s)}$ ) переходит из состояния, отвечающего степени окисления 0, к состоянию со степенью окисления +II (ионы  $Fe^{2+}$  или  $Fe(OH)_2$  в зависимости от pH), затем к III ( $Fe^{3+}$  или  $Fe(OH)_3$ ). Поскольку система должна оставаться электронейтральной, то одновременно в растворе проходит реакция восстановления, в результате которой растворенный кислород восстанавливается до воды или  $H_{aq}^{+}$  восстанавливается до молекулярного водорода  $H_{2(g)}$ .

Показано, что влажная коррозия металла в основном имеет место при наличии в воде растворенного молекулярного кислорода. Кроме того, скорость коррозии увеличивается, если среда содержит большое количество

ионов (хлоридных, сульфатных и др.). Коррозия железа, например, приводит к формированию оксидов железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Таким образом, коррозионная (или окислительная) среда содержит:

- растворенный кислород ( $\text{O}_{2\text{aq}}$ );
- воду ( $\text{H}_2\text{O}$ );
- большое количество ионов (например,  $\text{Na}_{\text{aq}}^+$ ,  $\text{Cl}_{\text{aq}}^-$ ,  $\text{SO}_{4\text{aq}}^{2-}$ );
- возможно, бактерии, водоросли, микроорганизмы.

Существуют и другие окислители, такие как  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{ClO}^-$  и т. д. В отсутствие кислорода железо может окисляться протонами в кислой среде. Оно переходит тогда в раствор в виде  $\text{Fe(II)}$  ионов, и оксиды железа не образуются. О коррозии металла говорят, когда концентрация его ионов в растворе превосходит  $10^{-6}$  моль/л.

**Примечание.** В кислой среде концентрация растворенного кислорода (9 мг/л в воде при  $20^\circ\text{C}$ ) обычно не играет большой роли, поскольку она существенно меньше концентрации протонов.

Существует два вида влажной коррозии (рис. 12.1). При так называемой *равномерной* коррозии металл корродирует одинаково по всей поверхности (редкий случай). *Неравномерная (локальная)* коррозия связана с наличием градиента (состава, концентрации и т. д.), который индуцирует разность потенциалов между отдельными участками металла и таким образом создает аноды и катоды (локальные элементы).



Рис. 12.1. Два вида влажной коррозии

### Отступление 12.1. Коррозионная стойкость старинных памятников

Некоторые старинные творения отличаются высокой коррозионной стойкостью. Можно посетить руины мечети Qutd minar в Индии, где находится колонна из чистого железа, изготовленная в IV веке нашей эры. Некоторые крыши китайских храмов были построены более 1000 лет назад и хорошо сохранились до настоящего времени. Во дворе монастыря

Kai-Yuang около Чанчжоу возвышается чугунный лев высотой 6 м, сооруженный в 954 г. нашей эры. Чугунные водопроводы Версальского дворца датируются 1660 г. и находятся в хорошем состоянии.

### 12.1.2. Скорость электрохимической коррозии

Скорость коррозии соответствует числу молей переходящего в окисленное состояние металла с единицы площади в единицу времени. В случае равномерной коррозии средняя скорость процесса выразится как:  $v_{\text{corr}} = N/At$ , где  $N$  — число молей перешедшего в окисленное состояние металла;  $A$  — площадь поверхности металла;  $t$  — время.

Используя закон Фарадея, получим:

$$\frac{N}{At} = \frac{i_{\text{corr}}}{nFA} = \frac{j_{\text{corr}}}{nF},$$

где  $n$  — число переходящих электронов на атом металла;  $F$  — число Фарадея.

Скорость коррозии можно также выразить в виде потери массы с единицы площади в единицу времени (например, в  $\text{мг}/\text{см}^2 \cdot \text{с}$ ) или уменьшения толщины в единицу времени (например,  $\text{мм}/\text{год}$ ):

$$\frac{m}{At} = \frac{M i_{\text{corr}}}{nFA} = \frac{M j_{\text{corr}}}{nF}; \quad \frac{\ell}{t} = \frac{M i_{\text{corr}}}{nFA\rho_M},$$

где  $M$  — молярная масса металла;  $\rho_M$  — плотность металла.

### 12.1.3. Прогнозирование коррозии

Прогноз возможной коррозии металла под действием пар ( $\text{O}_{2(\text{г})}/\text{H}_2\text{O}$ ) или ( $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_{2(\text{г})}$ ) можно в первом приближении связать, например, с положением металла на оси стандартных потенциалов. Чем легче металл окисляется ( $E^\circ \ll 0$ ), тем выше его склонность к коррозии (Fe, Zn). И наоборот, трудно окисляемые металлы ( $E^\circ \gg 0$ ) подвергаются коррозии только в исключительных случаях (Pt, Au). Однако стандартные потенциалы не учитывают коррозионных свойств электролита.

На практике рассматриваются, например, коррозионные потенциалы, измеренные в растворе 2%-ного NaCl при 25 °C (табл. 12.1).

**Таблица 12.1.** Коррозионные потенциалы в 2%-ной среде NaCl

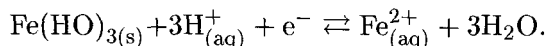
Пара	Ni <sup>2+</sup> /Ni	Cu <sup>2+</sup> /Cu	Al <sup>3+</sup> /Al	Cd <sup>2+</sup> /Cd	Mg <sup>2+</sup> /Mg
Потенциал, В	0,23	0,13	-0,39	-0,40	-1,20

## 12.2. Термодинамический аспект коррозии. Диаграммы Пурбэ

Диаграммы Пурбэ или диаграммы потенциал-рН представляют собой рассчитанные, исходя из уравнения Нернста, зависимости значений термодинамического потенциала от рН. Диаграммы позволяют определить различные состояния данного металла в зависимости от рН и электродного потенциала, а также области, отвечающие устойчивости этих состояний.

### 12.2.1. Построение диаграмм $E = f(\text{pH})$

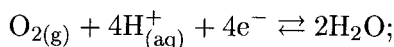
Диаграмма потенциал-рН (обозначается как  $E = f(\text{pH})$ ) показывает изменение потенциала  $E$  редокс-пары (например,  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ ,  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$ ) в зависимости от рН при заданной температуре (часто 25 °С). Обычно в уравнении полуреакции для редокс-пары участвуют ионы  $\text{H}^+$  или  $\text{HO}^-$ , что приводит в соответствии с уравнением Нернста к появлению рН-зависимости в выражении для равновесного потенциала. Например, полуреакция для редокс-пары  $\text{Fe}(\text{HO})_{3(\text{s})}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$  запишется в виде:



Необходимо ввести начальные условия для определения значений стандартных потенциалов основных пар.

- Условие № 1: полная концентрация вещества в растворенном состоянии фиксирована и равна  $C_0$ . Ее называют еще рабочей концентрацией.
- Условие № 2: предполагается, что все газы находятся под давлением 1 бар.

Например, полуреакция для редокс-пары  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$  запишется как:



$$E = E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{4} \lg \left( \frac{P_{\text{O}_{2(\text{g})}} \cdot [\text{H}^+]^4}{P^{\text{ref}} \cdot (C^{\text{ref}})^2} \right),$$

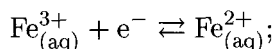
где  $P^{\text{ref}} = 1$  бар;  $C^{\text{ref}} = 1$  моль/л.

Если подставить давление кислорода 1 бар и использовать значение стандартного потенциала пары (1,23 В), получим:

$$E = 1,23 - 0,06 \text{ рН}.$$

- Условие № 3: на границе двух областей устойчивости растворенных веществ предполагается, что концентрации также равномерно распределены между двумя веществами и поэтому равны  $C_0/2$  (если стехиометрические коэффициенты двух веществ одинаковы).

Например, полуреакция редокс-пары  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$  запишется как:

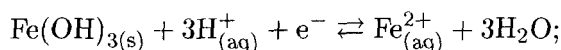


$$E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \lg \left( \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right).$$

Если подставить обе концентрации равными  $C_0/2$  и использовать значение стандартного потенциала пары (0,77 В), то получим, что  $E = 0,77$  В.

- Условие № 4: на границе двух областей устойчивости, соответствующей одному растворенному веществу и одному веществу в твердом состоянии, принимается, что эта граница отвечает пределу, при котором появляется твердое вещество, т.е. концентрация растворенного вещества равна  $C_0$ .

Например, полуреакция редокс-пары  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$  запишется как:



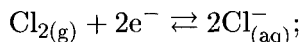
$$E = E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \lg \left( \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}] (C^{\text{ref}})^2} \right).$$

Если подставить значение концентрации  $\text{Fe}^{2+}$ , равное  $C_0$ , получим:

$$E = E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}/\text{Fe}^{2+}) - 0,06 \lg C_0 - (3 \cdot 0,06) \text{ рН}.$$

- Условие 5: на границе двух областей устойчивости, соответствующей одному газообразному и одному растворенному веществу, предполагается, что давление газа равно 1 бар, а растворенное вещество имеет концентрацию  $C_0$ .

Например, полуреакция редокс-пары  $\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$  запишется как:



$$E = E^\circ(\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}_{(\text{aq})}^-) + \frac{0,06}{2} \lg \left( \frac{P_{\text{Cl}_2} \cdot (C^{\text{ref}})^2}{P^{\text{ref}} \cdot [\text{Cl}^-]^2} \right).$$

Если использовать граничные условия, получим:

$$E = E^\circ(\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}_{(\text{aq})}^-) - 0,06 \lg C_0.$$

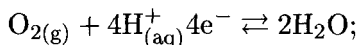
### 12.2.2. Построение диаграммы потенциал-рН для редокс-пар воды

Двумя редокс-парами воды являются  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$ .

**Примечание.** Слово «водный» подразумевает «жидкую воду». По определению жидкая вода состоит из находящихся в равновесии следую-

щих трех компонентов:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ ,  $\text{HO}^-_{\text{aq}}$ . Символы « $\text{H}^+$ » и « $\text{H}_3\text{O}^+$ » обозначают по сути одно и то же — протоны в растворе.

– Для пары  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$ :

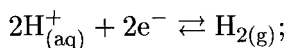


$$E = E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{4} \lg \left( \frac{P_{\text{O}_{2(\text{g})}} \cdot [\text{H}^+]^4}{P_{\text{ref}} \cdot (C_{\text{ref}})^2} \right).$$

Если использовать начальные условия, получим следующую зависимость  $E$  от pH:

$$E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}.$$

– Для пары  $\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$ :



$$E = E^\circ(\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}) + \frac{0,06}{2} \lg \left( \frac{P_{\text{ref}} [\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_{2(\text{g})}} (C_{\text{ref}})^2} \right).$$

Если использовать начальные условия, получаем:

$$E = -0,06 \text{ pH}.$$

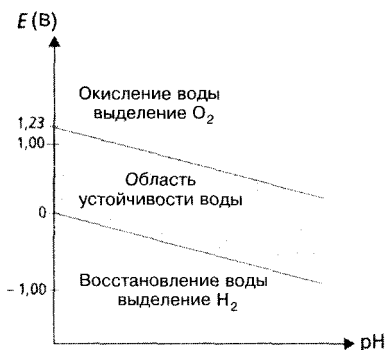


Рис. 12.2. Диаграмма потенциал-pH для редокс-пар воды при 25 °С

Теперь можно построить две прямые, отвечающие этим двум уравнениям (рисунок 12.2). Если двигаться по вертикали графика (при постоянной абсциссе), то степень окисления для одной и той же пары возрастает. Например, для пары  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$  область преобладания  $\text{O}_{2(\text{g})}$  выше области преобладания  $\text{H}_2\text{O}$ . Действительно:

- степень окисления (O в молекуле  $\text{O}_{2(\text{g})}$ ) = 0;
- степень окисления (O в молекуле воды) = -II.

Для пары  $\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$  область преобладания  $\text{H}^+$  находится выше области преоб-

ладания  $\text{H}_{2(\text{g})}$ . Действительно:

- степень окисления (H в молекуле воды) = +I;
- степень окисления (H в молекуле  $\text{H}_{2(\text{g})}$ ) = 0.

### 12.2.3. Построение упрощенной диаграммы потенциал-рН для железа

а) Условия построения диаграммы потенциал-рН железа

Рассматриваются только следующие компоненты:  $\text{Fe}_{(s)}$ ,  $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ . Полная концентрация компонентов в растворенном состоянии равна  $C_0 = 10^{-2}$  моль/л. На границе двух компонентов в растворенном состоянии предполагается распределение концентраций между ними соответственно по  $C_0/2$ .

Данные при 25 °С:

$$E^\circ(\text{Fe}_{(aq)}^{3+}/\text{Fe}_{(aq)}^{2+}) = 0,77 \text{ В}; \quad E^\circ(\text{Fe}_{(aq)}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}) = -0,44 \text{ В};$$

$$pK_{s1}(\text{Fe}(\text{HO})_2) = 15,1; \quad pK_{s2}(\text{Fe}(\text{HO})_3) = 38,0.$$

б) Расчет значений рН, отвечающих появлению двух осадков ( $pH_a$  и  $pH_b$ )

Условием осаждения  $\text{Fe}(\text{HO})_{3(s)}$  является:

$$[\text{Fe}^{3+}]_0 \cdot [\text{HO}^-]_0^3 \geq K_{s2}.$$

Согласно установленным выше условиям:

$$C_0 = [\text{Fe}^{3+}]_0 = 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$[\text{HO}^-]_0 \geq \sqrt[3]{\frac{K_{s2}}{[\text{Fe}^{3+}]_0}} = 10^{-12} \text{ моль/л} \Leftrightarrow pH_a = 2,0.$$

Условия осаждения  $\text{Fe}(\text{HO})_{2(s)}$  таковы:

$$[\text{Fe}^{2+}]_0 \cdot [\text{HO}^-]_0^2 \geq K_{s1},$$

при условиях:

$$C_0 = [\text{Fe}^{2+}]_0 = 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$[\text{HO}^-]_0 \geq \sqrt[3]{\frac{K_{s1}}{[\text{Fe}^{2+}]_0}} = 10^{-6,5} \text{ моль/л} \Leftrightarrow pH_b = 7,5.$$

В табл. 12.2 приводится состав редокс-пар железа в зависимости от рН.

**Таблица 12.2.** Эволюция редокс-пар железа в зависимости от рН.

Пара $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$	$\text{Fe}_{(aq)}^{3+}/\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$	$\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$	$\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$
	2,0		7,5
	рН		
Пара $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^0$	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}$		$\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}/\text{Fe}_{(s)}$



в) Исследование пары  $Fe(+II)/Fe(0)$  в зависимости от pH  
 Если  $pH < 7,5$ , существующей парой является  $Fe_{(aq)}^{2+}/Fe_{(s)}$ .

$$Fe_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe_{(s)};$$

$$E = E^\circ(Fe_{(aq)}^{2+}/Fe_{(s)}) + \frac{0,06}{2} \lg \left( \frac{[Fe^{2+}]}{C^{ref}} \right). \quad (12.1)$$

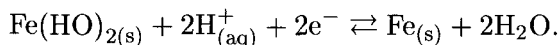
Если использовать при построении диаграммы начальные условия, получим:

$$E = -0,44 + 0,03 \lg 10^{-2};$$

$$\boxed{E = -0,50 \text{ В.}} \quad (12.2)$$

Этот отрезок прямой представлен на рис. 12.3.

Если  $pH > 7,5$ , рассматривается пара  $Fe(NO)_{2(s)}/Fe_{(s)}$ . При этом используется константа  $K_{s1}$ :



Но, поскольку равновесный потенциал может выражаться исходя из любой пары, достаточно воспроизвести соотношение (12.1) и заменить концентрацию  $[Fe^{2+}]$  ее выражением через  $K_{s1}$ :

$$E = E^\circ(Fe_{(aq)}^{2+}/Fe_{(s)}) + \frac{0,06}{2} \lg \left( \frac{[Fe^{2+}]}{C^{ref}} \right);$$

$$E = E^\circ(Fe_{(aq)}^{2+}/Fe_{(s)}) + \frac{0,06}{2} \lg \left( \frac{K_{s1} \cdot [H^+]^2}{K_e^2} \right);$$

$$E = E^\circ(Fe_{(aq)}^{2+}/Fe_{(s)}) - 0,03pK_{s1} + 0,06pK_e - 0,06pH;$$

$$E = -0,44 - 0,03 \cdot 15,1 + (0,06 \cdot 14) - 0,06pH;$$

$$\boxed{E = -0,053 - 0,06pH, \text{ В.}} \quad (12.3)$$

Нанесем этот отрезок на рис. 12.3.

**Примечание.** Корректность зависимостей (12.2) и (12.3) проверяется их пересечением в точке, отвечающей pH 7,5.

г) Исследование пары  $Fe(III)/Fe(II)$  в зависимости от pH  
 Если  $0 < pH < 2$ , в растворе присутствует пара  $Fe_{(aq)}^{3+}/Fe_{(aq)}^{2+}$ .

Как было отмечено выше,

$$Fe_{(aq)}^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe_{(aq)}^{2+};$$

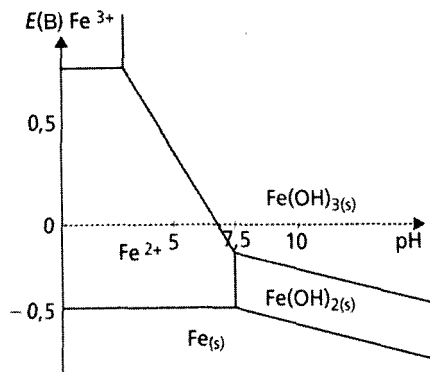
$$E = E^\circ(Fe_{(aq)}^{3+}/Fe_{(aq)}^{2+}) + 0,06 \lg \left( \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right). \quad (12.4)$$

Если использовать условия построения диаграммы, получим:

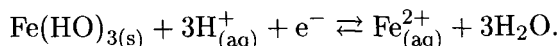
$$E = 0,77 \text{ В.}$$

Нанесем этот отрезок на рис. 12.3.

Рис. 12.3. Упрощенная диаграмма потенциал-рН для железа при 25 °С и  $C_0 = 10^{-2}$  моль/л



Если  $2 \leq \text{pH} < 7,5$ , то основной является пара  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ , и используется константа  $K_{s2}$ :



Но здесь предпочтительнее использовать уравнение (12.4), заменив  $[\text{Fe}^{3+}]$  соответствующим выражением:

$$E = E^\circ(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) + 0,06 \lg \left( \frac{K_{s2} \cdot [\text{H}^+]^3}{K_e^3 \cdot [\text{Fe}^{2+}]} \right).$$

Если использовать условия построения, получим:

$$E = E^\circ(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) - 0,06\text{p}K_{s2} + (3 \cdot 0,06)\text{p}K_e - 0,06 \lg C_0 - (3 \cdot 0,06)\text{pH};$$

$$E = 0,77 - 0,06 \cdot 38 + 3 \cdot 0,06 \cdot 14 - 0,06 \lg 10^{-2} - 3 \cdot 0,06\text{pH};$$

$$E = 1,13 - 0,18\text{pH}, \text{ В.} \tag{12.5}$$

Чертим этот отрезок на рис. 12.3.

**Примечание 1.** Корректность зависимостей (12.4) и (12.5) проверяется их пересечением в точке, отвечающей рН 2.

**Примечание 2.** Для основной пары будем иметь выражение:

$$E = E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) + 0,06 \lg \left( \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}] (C^{\text{ref}})^2} \right);$$

$$E = E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) - 0,06 \lg C_0 - 0,18\text{pH};$$

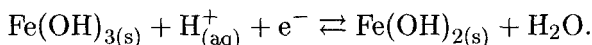
$$E = E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) + 0,12 - 0,18\text{pH}. \tag{12.6}$$

Значение стандартного потенциала пары  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$  можно легко определить, приравняв выражения (12.5) и (12.6):

$$E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) + 0,12 - 0,18 \text{ pH} = 1,13 - 0,18 \text{ pH};$$

$$\boxed{E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) = +1,01 \text{ В.}}$$

Если  $\text{pH} \geq 7,5$ , основной является пара  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ . Используем константы  $K_{s1}$ ,  $K_{s2}$ :



Здесь удобно использовать уравнение (12.4), заменив  $[\text{Fe}^{3+}]$  и  $[\text{Fe}^{2+}]$  соответствующими выражениями:

$$E = E^\circ(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) + 0,06 \lg \left( \frac{K_{s2} [\text{H}^+]}{K_e K_{s1}} \right).$$

Из условий построения следует:

$$E = E^\circ(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) - 0,06(\text{p}K_{s2} - \text{p}K_{s1}) + 0,06\text{p}K_e - 0,06 \text{ pH};$$

$$E = -0,77 - 0,06(38 - 15,1) + 0,06 \cdot 14 - 0,06 \text{ pH};$$

$$\boxed{E = 0,23 - 0,06 \text{ pH, В.}} \quad (12.7)$$

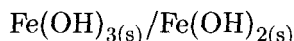
**Примечание 1.** Корректность зависимостей (12.7) и (12.6) проверяется их пересечением в точке  $\text{pH} 7,5$ .

**Примечание 2.** Для основной пары будем иметь выражение:

$$E = E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}) + 0,06 \lg \left( \frac{[\text{H}^+]}{C_{\text{ref}}} \right);$$

$$E = E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}) - 0,06 \text{ pH}. \quad (12.8)$$

Определить значение стандартного потенциала пары



можно, приравняв выражения (12.7) и (12.8):

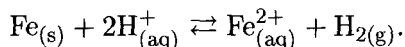
$$E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}) - 0,06 \text{ pH} = 0,23 - 0,06\text{pH};$$

$$\boxed{E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}) = +0,23 \text{ В.}}$$

#### 12.2.4. Совместное использование диаграмм $E = f(\text{pH})$ железа и воды

Исследование термодинамической устойчивости железа в воде можно осуществить суперпозицией диаграмм  $E = f(\text{pH})$  для железа и воды. Области

существования железа и устойчивости воды разделены. Железо окисляется в водном растворе до ионов  $\text{Fe}^{2+}$ . Другими словами, анализ суммарной диаграммы, полученной суперпозицией двух диаграмм, осуществляется по вертикали ( $\text{pH} = \text{const}$ ), т. е. точно тем же способом, что при использовании классической шкалы потенциалов. Более сильный окислитель пары 1 (выше по шкале) окисляется более сильным восстановителем пары 2 (ниже по шкале):



*Примечание.* При помещении железного гвоздя в кислый раствор (например, при  $\text{pH} < 4$ ) наблюдается выделение газа. С точки зрения термодинамики железо предпочтительно будет взаимодействовать с кислой средой, чем со щелочной, поскольку в кислой среде сдвиг потенциалов каждой редокс-пары по вертикали больше.

### 12.2.5. Прикладные аспекты равномерной коррозии

О равномерной коррозии говорят в тех случаях, когда происходит равномерное воздействие окисляющей среды на всю поверхность металлической пластины. Это коррозия с прямым переносом электронов от восстановителя на окислитель. Такое наблюдается, например, при контакте железа с раствором серной кислоты. Простое термодинамическое описание равномерной коррозии металла в зависимости от  $\text{pH}$  раствора дается диаграммой потенциал- $\text{pH}$ . При существовании оксидов, которые часто более устойчивы, чем гидроксиды, диаграмму потенциал- $\text{pH}$  используют, учитывая оксиды, в частности для железа (рис. 12.4).

Область пассивности представляет собой область существования оксидов железа. В этой области железо в результате начальной равномерной коррозии покрывается плотно прилегающим к металлу и непроницаемым слоем оксида, который предотвращает всякое соприкосновение металла с раствором и, следовательно, любую последующую коррозию. Говорят, что железо *запассивировалось* (запассивировать можно и другие металлы). Пассивацию можно осуществить взаимодействием железа с дымящей азотной кислотой. В области устойчивости (иммунности) железо термодинамически стабильно при степени окисления, равной нулю. В этой области потенциалов и  $\text{pH}$  оно не подвержено окислительной реакции. В области коррозии железо устойчиво только в форме ионов  $\text{Fe(II)}$  или  $\text{Fe(III)}$ . Это, например, имеет место при взаимодействии железа с соляной кислотой ( $\text{pH} \approx 3$ ). При  $\text{pH} < 3$  (рис. 12.4) на железе устанавливается потенциал, равный  $-0,3$  В, и происходит его окисление до ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , тогда как ионы  $\text{H}^+$  восстанавливаются до молекулярного водорода  $\text{H}_{2(g)}$ .

Кривая ток – потенциал железного электрода, погруженного в водный раствор фонового электролита (1,0 моль/л водный раствор азотнокислого

калия  $\text{KNO}_3$ ), измеренная по трехэлектродной схеме, имеет вид, приведенный на рис. 12.5.

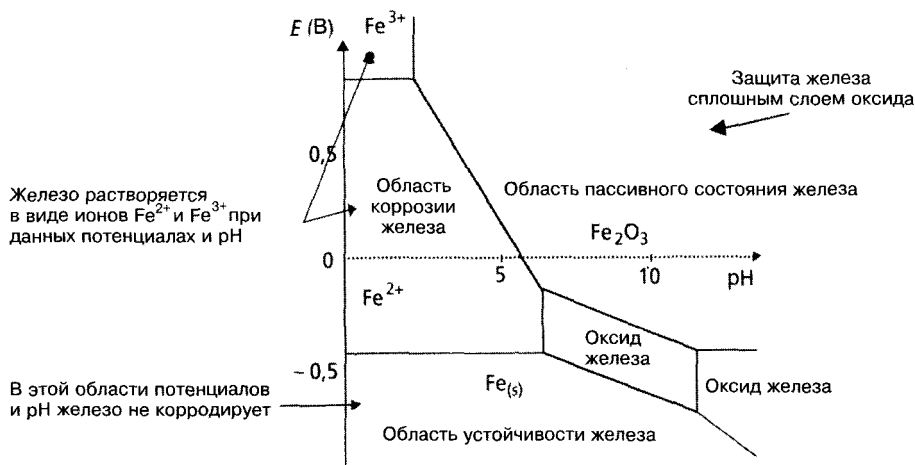


Рис. 12.4. Упрощенная диаграмма потенциал-рН железа.  $C_{\text{Fe}} = 10^{-6}$  моль/л

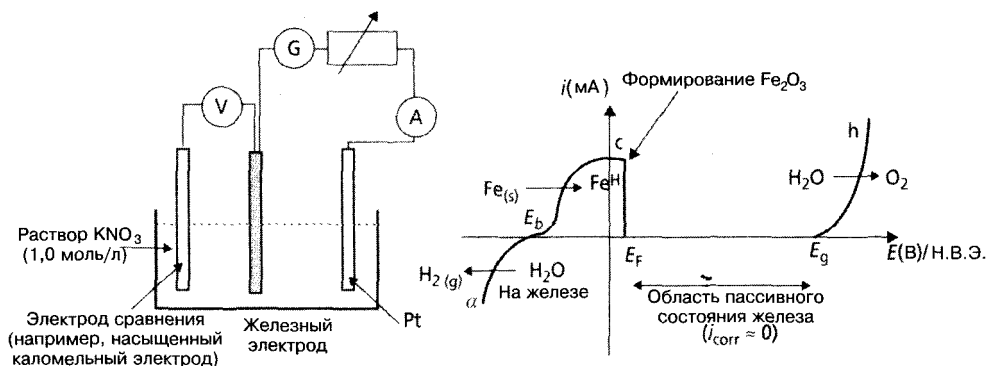


Рис. 12.5. Поляризационная кривая железного электрода в растворе  $\text{KNO}_3$  (1,0 моль/л)

Начиная с бестокового потенциала (потенциала разомкнутой цепи), в ходе анодной поляризации ток коррозии (или окисления) на поверхности железа, контактирующей с раствором, изменяется от нескольких микроампер до нескольких миллиампер. Когда потенциал достигает значения  $E_F$ , ток резко падает<sup>1</sup>. Область  $E_F - E_g$  отвечает пассивному состоянию металла. Поверхность железа при этих потенциалах покрывается непроницаемым слоем оксида  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , защищающим железо от коррозии. Будучи

<sup>1</sup>Этот потенциал называется Фладе-потенциалом и зависит как от металла, так и от условий эксперимента.

непроводящим, этот слой, начиная от потенциала  $E_F$ , приводит к резкому падению тока.

**Примечание.** Выше  $E_g$  оксид может растворяться, и коррозия возобновится, кроме случая, когда растворение оксида происходит при потенциале большем, чем потенциал окисления воды. Тогда кривая, начиная от потенциала  $E_g$ , будет соответствовать реакции окисления воды ( $H_2O \rightarrow O_{2(g)}$ ).

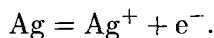
Эти различные участки поляризационной кривой полезно сравнить с видом диаграммы потенциал-рН железа. Зафиксировав вертикаль при постоянном значении рН, мы можем определить отмеченные выше области: коррозии ( $E_b < E < E_F$ ); пассивного состояния ( $E_F < E < E_g$ ); устойчивости ( $E < E_b$ ). Следует напомнить, что поляризационная кривая является зависимостью, учитывающей кинетические аспекты, тогда как диаграмма  $E$ -рН является чисто термодинамической диаграммой.

**Примечание.** Потенциал  $E_b$  (отвечающий нулевому значению тока) является очень важным параметром, так как он характеризует естественную (в условиях отсутствия внешней поляризации) коррозию. Этот потенциал представляет собой смешанный потенциал, который отвечает одновременно происходящим процессам коррозии металла и восстановления протонов или растворенного в азрированной среде кислорода (две различные электрохимические реакции. См. подпараграф 12.3.2).

## 12.3. Кинетика электрохимической коррозии

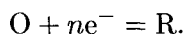
### 12.3.1. Отдельный электрод

Если на поверхности электрода протекает только одна реакция, система рассматривается как отдельный электрод. Это происходит, например, с серебром, погруженным в раствор:



При отсутствии внешнего тока на электроде самопроизвольно устанавливается бестоковый потенциал  $E_b = 0$  (или потенциал разомкнутой цепи). Этот потенциал соответствует равновесному потенциалу  $E_{eq}$ .

Рассмотрим в общем виде следующую реакцию:



Уравнение Батлера – Фольмера в случае реакции, которая лимитируется стадией переноса заряда, определяет соотношение между потенциалом

**Примечание 2.** Согласно представлениям Эванса, прямая, связанная с одной из электрохимических реакций (анодной или катодной), имеет тем меньший наклон, чем более быстрой реакции она отвечает. Если одна из редокс-пар является более быстрой по сравнению с другой (пример на рис. 12.7), кинетика коррозии будет контролироваться самой медленной реакцией. Обычно коррозионные реакции контролируются скоростью катодных реакций, так как именно восстановление окисленных реагентов ( $H^+$ ,  $O_2$ ) часто является наиболее медленной электрохимической реакцией. Следовательно, каждый фактор, способный хотя бы немного изменить скорость катодной реакции, будет оказывать существенное влияние на значение коррозионного тока.

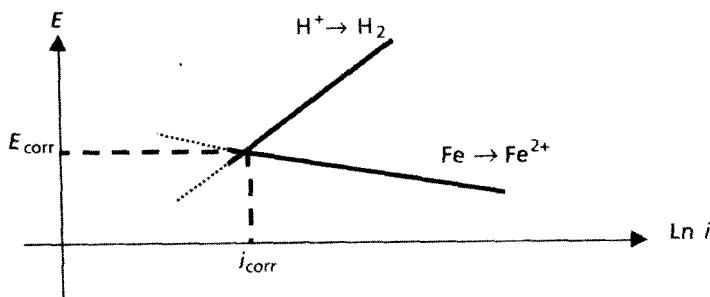


Рис. 12.7. Диаграмма Эванса, позволяющая определить ток и смешанный потенциал коррозии (железо в кислом растворе). Прямые получены тафельской аппроксимацией (высокие перенапряжения)

## 12.4. Различные типы неравномерной или гальванической коррозии

### 12.4.1. Роль неоднородности в неравномерной коррозии

Все виды неоднородности приводят к созданию разности потенциалов (р.п.) между двумя точками металла. В результате образуется гальваническая пара (элемент) и говорят об *электрохимической неравномерной коррозии*. Коррозия при этом происходит путем непрямого переноса электронов от восстановителя к окислителю.

Существует большое число видов неоднородностей или градиентов, определяющих коррозию, среди которых:

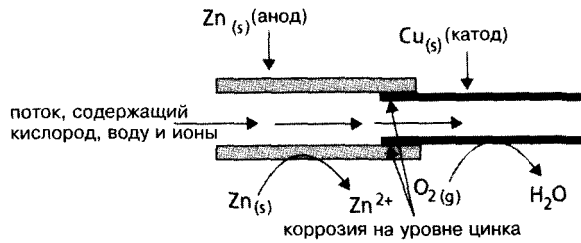
- градиент температуры;
- контакт между двумя различными металлами (гальваническая коррозия);

- градиент состава раствора, в частности концентрации растворенного кислорода (дифференциальная аэрация);
- зоны наклепа или механической обработки металла (изогнутый гвоздь, головка гвоздя и т. д.).

### 12.4.2. Гальваническая коррозия

Гальваническая коррозия связана с формированием гальванического элемента при контакте двух различных металлов, погруженных в коррозионную и ион-проводящую среду. В этих условиях металл, который становится отрицательным полюсом (анод), корродирует, тогда как на металле — положительном полюсе (катоде) — восстанавливается кислород ( $O_{2(g)} \rightarrow H_2O$ ). Рассмотрим в качестве примера механическое соединение меди и цинка в трубопроводе, через который циркулирует вода, содержащая ионы и растворенный кислород (рис. 12.8).

Рис. 12.8. Образование гальванического элемента в трубопроводе



При образовании электрического контакта между медью и цинком коррозия цинка (более электроотрицательного металла) ускоряется, а меди прекращается. Происходящее можно схематично представить с помощью гальванического элемента (рис. 12.9).

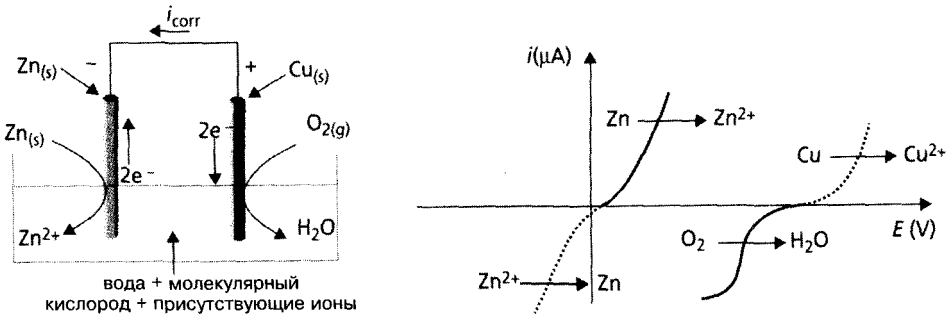
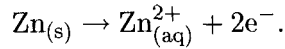


Рис. 12.9. Гальванический элемент из цинка и меди

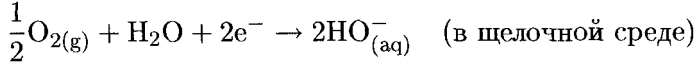


В этом случае коррозионный ток  $i_{\text{corr}}$  протекает от положительного полюса элемента (меди) к отрицательному (цинку).

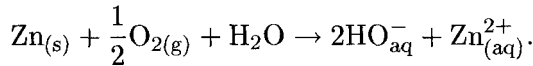
Цинк играет роль анода и окисляется:



Медь играет роль катода и наблюдается восстановление растворенного кислорода на меди:



Итоговым уравнением рассмотренной реакции будет:



*Примечание.* Медный электрод, играя роль катода, ведет себя как инертный электрод, и поэтому медь не появляется в итоговом уравнении.

### 12.4.3. Коррозия в условиях дифференциальной аэрации

Рассмотрим гвоздь, погруженный в водный раствор (гель агар-агара + фенолфталеин +  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ). В верхней части раствора концентрация растворенного кислорода выше, чем в нижней. В таком случае говорят, что имеет место дифференциальная аэрация (рис. 12.10). При постоянной температуре, равной 25 °С, градиент концентрации кислорода создает анод (внизу) и катод (вверху), так как:

$$E_1 > E_2 \quad \left( E_i = E_{\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{(P_{\text{O}_2})^{1/2}}{P_{\text{ref}}[\text{OH}^{-}]^2} \right)$$

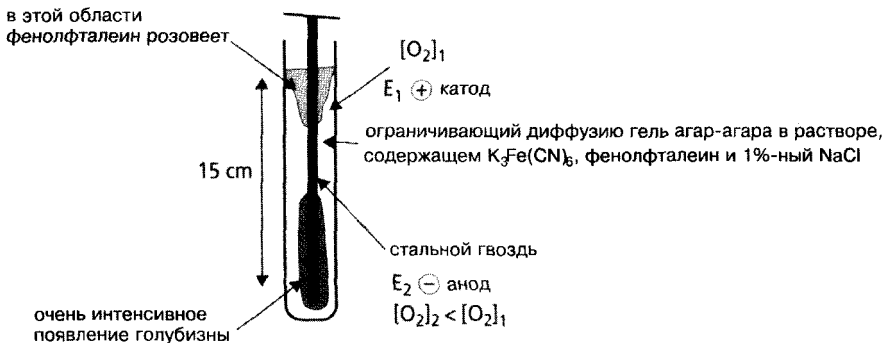
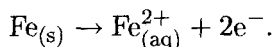


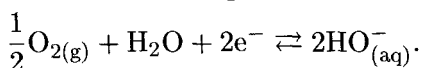
Рис. 12.10. Элемент, образующийся в условиях дифференциальной аэрации или элемент Эванса

Образованный в таких условиях элемент будет стремиться уравнивать концентрацию кислорода в нижней и верхней частях раствора. Электроны будут забираться железной пластиной со стороны обедненного по кислороду электролита (внизу) в соответствии с реакцией:



**Примечание.** Переход ионов  $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$  в раствор легко наблюдать по голубому цвету формирующегося нерастворимого комплекса (турнбулевой сини).

Со стороны обогащенного по кислороду электролита (вверху) электроны будут захватываться кислородом в соответствии с сопряженной в щелочной среде восстановительной реакцией:



Парадоксально, но коррозия (окисление) происходит в зоне обедненного по кислороду электролита (анод). Этот пример экспериментально доказывает, что коррозия является электрохимической реакцией, в которой электронный обмен реализуется на различных участках электрода, а не химической окислительно-восстановительной реакцией.

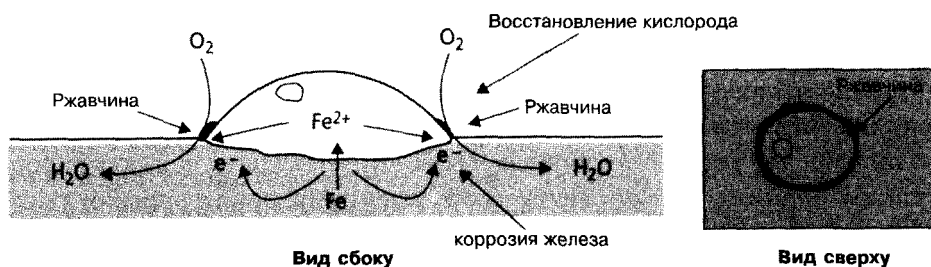


Рис. 12.11. Эксперимент с каплей воды

Неравномерная коррозия позволяет интерпретировать локализацию коррозионных зон металлических деталей. Так, у стального судна коррозия интенсивнее происходит на наиболее глубоком уровне, где концентрация растворенного кислорода наименьшая, т. е. на киле. Таким же образом, когда деталь в виде стальной полосы помещается в аэрированную водную среду, ее коррозия преимущественно происходит на уровне наиболее глубокого погружения (наиболее бедное по концентрации кислорода место), вызывая ухудшение ее состояния вплоть до возможного образования трещин. В этом случае говорят о коррозионной пористости. Рассмотрим в качестве примера каплю воды, помещенную на стальную пластину (рис. 12.11). В центре капли, зоне более бедной по содержанию

кислорода, железо окисляется до ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , тогда как на периферии капли происходит восстановление растворенного кислорода. Ионы  $\text{Fe}^{2+}$  диффундируют затем на периферию капли и в свою очередь окисляются при контакте с кислородом воздуха. Именно по этой причине ржавчина образует некий ореол, окружающий каплю воды.

## 12.5. Методы защиты от коррозии

Существует большое число методов защиты от коррозии. Их можно разделить на две группы: пассивные методы, которые связаны, в первую очередь, с затратами на материалы (различные покрытия, ингибиторы коррозии), и активные, связанные с энергетическими затратами (электрохимические методы с использованием источников тока).

### 12.5.1. Нанесение на металл защитного покрытия (пассивный метод)

Металлы и сплавы могут быть защищены такими покрытиями, как краски, лаки, покрытия из других металлов, основными свойствами которых являются непроницаемость и стойкость во времени и по отношению к воде. Прежде всего, защищаемая поверхность должна быть обработана. Эта обработка зависит от природы металла, от его металлургического прошлого, от состояния, в котором он находится в настоящий момент, и т. д. Она включает очистку от загрязнений, ржавчины и смазки, полировку поверхности. Первичная обработка обеспечивает чистоту металла, а полировка улучшает адгезионные свойства металлической поверхности и, таким образом, способствует более плотному прилеганию будущего покрытия. Лакокрасочные покрытия позволяют изолировать материал от окружающей его среды (вода, растворенный кислород). Чтобы покрытие было эффективным, краска должна наноситься несколькими последовательными слоями. Первичный слой (непроницаемый) обеспечивает плотное прилегание и, собственно говоря, защиту от коррозии (обычно этот слой имеет оранжевый цвет). Промежуточные слои и чистовой слой предназначены для защиты первичного слоя и придания металлическому изделию приятного вида (цвет, тонировка и т. д.).

***Примечание.** Защита от кислот, щелочей, коррозионно-активных жидкостей и газов может осуществляться с использованием прочно наносимых на поверхность металла слоев пластика (или резины) или краски (например, свинцового сурика).*

Металлические покрытия могут быть получены электролизом из раствора, содержащего катионы осаждаемого металла (цинкование, хроми-

рование, никелирование и т. д.). В некоторых случаях (в частности, при цинковании) защищаемую деталь можно погрузить прямо в ванну расплавленного металла.

Защита от коррозии деталей, на которые наносится металлический слой, зависит в основном от того, какова склонность к окислению защищаемого и защищающего металлов.

- Если защищающий металл окисляется легче (более электротрицателен), чем защищаемый металл (например, цинк на железе), последний будет защищен, поскольку он контактирует с защитным слоем. Таким образом, нарушение покрытия не приведет к коррозии защищаемого металла. С другой стороны, чтобы эффективная защита была долговременной, относительно быстрое окисление защищающего металла требует нанесения достаточно толстого слоя покрытия из этого металла.
- Если защищающий металл окисляется труднее (менее электроотрицателен), чем защищаемый металл (например, никель на железе), малейший дефект защитного слоя вызовет гальваническую коррозию (см. подпараграф 12.4.2). Нужно убедиться, что защитный слой не содержит никаких дефектов, и тогда его относительно медленное расходование (окисление) обеспечит долговременную защиту при достаточно тонком слое (10–100 нм).

### 12.5.2. Естественно защищенные от коррозии металлы

На примере железа и сталей<sup>2</sup> мы рассмотрели явление коррозии, проявление которой слишком дорого обходится пользователям<sup>3</sup>. Слой ржавчины (оксиды и гидроксиды железа) формируется при естественной коррозии железа и является рыхлым и проницаемым, что позволяет коррозии проникать все глубже и глубже. Существуют металлы, естественно защищенные от коррозии собственным оксидным слоем. Классический пример — алюминий. Он покрывается очень тонким<sup>4</sup> защитным слоем оксида алюминия  $Al_2O_3$ , прозрачным и непроницаемым. Нержавеющая сталь представляет собой сталь, поверхность которой находится в пассивном состоянии. Эта сталь содержит минимум 13 мас. % хрома. Другим часто добавляемым в стали элементом является никель<sup>5</sup>. Он имеет ту же

<sup>2</sup>Сталь является сплавом железа с углеродом с содержанием углерода более 1 %.

<sup>3</sup>Во Франции это явление обходится в 3 % внутреннего валового продукта, т. е. в 1999 г. — 460 евро на француза в год. В частности, Париж тратит огромные суммы на защиту от коррозии Эйфелевой башни.

<sup>4</sup>Толщина естественного оксидного слоя на алюминии составляет порядка десяти нанометров.

<sup>5</sup>Нержавеющая сталь 18 : 8 содержит 18 % хрома и 8 % никеля. В состав некоторых специальных сталей также входят и другие элементы, такие как марганец или молибден.

кубическую гранцентрированную решетку, что и железо, что упрощает введение хрома (кубическая объемноцентрированная решетка) в железо. Парадоксальная сопротивляемость нержавеющей сталей коррозии объясняется способностью хрома к окислению при контакте с окислительной средой (такой как воздух), в результате чего формируется очень тонкий поверхностный защитный слой оксида хрома  $Cr_2O_3$ .

**Примечание.** Золото (Au), платина (Pt) ведут себя, как алюминий. Их слой оксида является защитным. Что касается меди, она корродирует до оксида меди. В присутствии диоксида углерода процесс идет через стадию образования гидрокарбоната меди (II) («от серого до зеленого»). Этот оксид меди (II) имеет бледнозеленый цвет и также является защитным. Его можно видеть, например, на крыше Парижской оперы.

### 12.5.3. Защита с использованием жертвенного (протекторного) анода

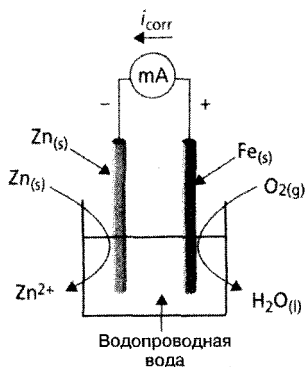


Рис. 12.12. Катодная защита железа жертвенным анодом

Защитить железо от коррозии можно путем использования жертвенного электрода. Для этого железо посредством электрического контакта соединяется с металлом М, который является более сильным восстановителем, т.е. более электроотрицательным металлом ( $E_{Fe^{2+}/Fe(s)}^{\circ} > E_{M^{n+}/M(s)}^{\circ}$ ). В результате металл М будет играть роль анода вместо железа, которое будет функционировать в качестве катода (в этом случае восстановление растворенного кислорода будет происходить на железе).

**Пример.** При соединении железа с цинком (коротким замыканием, показанным на рис. 12.12) окисляется только цинк. В то же время кислород на поверхности железа восстанавливается до  $H_2O$ .

Этот метод защиты очень часто применяется на судах, канализационных или стальных трубах (трубопроводах). Кусочки цинка или магния равномерно распределяют вдоль защищаемого объекта (для труб через каждые 100 м). Когда эти кусочки почти полностью растворяются, их заменяют новыми.

#### 12.5.4. Катодная защита задаваемым током (активная защита)

Мы видели, что в некоторой области потенциалов металл находится в устойчивом состоянии. При этих потенциалах железо не взаимодействует с раствором и находится в элементарной форме. В такое защищенное от коррозии состояние можно привести стальную пластину, присоединив ее к источнику тока и задав соответствующий ток или потенциал. При катодной защите защищаемый металл соединяется с отрицательным полюсом (катодом) источника постоянного тока. Положительный полюс источника соединяется с инертным (платиновым) или жертвенным (цинк, магний и др.) анодом. Такая схема используется для защиты подземных трубопроводов (отступление 12.2).

#### Отступление 12.2. Критерии выбора метода катодной защиты

Мы располагаем двумя методами катодной защиты. Один называется методом с жертвенным катодом и состоит в соединении защищаемого металла с защищающим. Другой метод называется методом с наложенным током (или потенциалом). Он состоит в соединении защищаемого металла с защищающим через источник внешнего тока (защищаемый металл присоединяется к отрицательному полюсу источника тока).

В указанных методах оба металла играют одну и ту же роль: защищаемая деталь играет роль катода, а другой металл (очень часто — цинк) играет роль жертвенного анода. Суммарно вся система представляет собой гальванический элемент. Системы без источника тока функционируют как короткозамкнутый элемент, тогда как система с заданным током (или потенциалом) функционирует как элемент в режиме ускоренного разряда. Во втором случае расход анода будет более быстрым; и наоборот, катод останется защищенным до тех пор, пока анодный материал полностью не израсходуется.

Обычно метод с жертвенным анодом используется для защиты металлических деталей в хорошо изученных и мало изменяющихся средах, например емкости в земле, корпус судна в морской воде. Но, когда среда обладает недостаточно хорошо определенными свойствами (грунты сложной природы), а защищаемая поверхность представляет особую важность, следует использовать метод с наложенным током. Этот метод применяют для защиты подземных трубопроводов, например, газопроводов.

#### 12.5.5. Анодная защита

Анодная защита (или защита пассивацией) состоит в формировании электрохимическим путем (или, возможно, химическим) с помощью источ-

ника тока защитного (пассивирующего) оксидного слоя на поверхности защищаемого металла. Этот метод используется, в частности, для защиты алюминия. При пропускании электрического тока в кислом растворе между алюминиевым анодом и стальным катодом на поверхности алюминия создается слой оксида алюминия толщиной в несколько микрон. Этот слой в последующем обрабатывается термически, а затем красящим раствором, который заполняет поры. В результате получается так называемый анодированный алюминий.

### 12.5.6. Использование ингибиторов коррозии

Ингибиторы (замедлители) коррозии являются химическими веществами, добавляемыми в малых количествах в коррозионную среду, чтобы замедлить или остановить процесс коррозии металла. Молекулы ингибитора образуют барьер, затрудняя подход к металлу молекул, вызывающих коррозию. Они способны также увеличить ранее существовавший барьер, например в виде оксида. В некоторых случаях происходит формирование защитного слоя в результате реакции между катионами металла и ингибитором. Анодными ингибиторами являются в большинстве случаев, щелочные реактивы или фосфаты, которые формируют осадок при взаимодействии с катионами металла. Ингибиторами коррозии являются также органические молекулы, которые адсорбируются на металле.

## Литература

- BERTAGNA V., CHEMLA M. — *Electrochimie*. Breal, 2001.
- BRETT C. M. A., OLIVEIRA DRETT A. M. — *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*. Oxford Science Publications, chap. 16.
- DAUMARIE F., GOUBARD F., GRIESMAR P., SADKI S. — *La chimie au CAPEC, preparation aux epreuves ecrites, 1. Chimie physique et inorganique*. Hermann, 2002.
- LANDOLT D. — *Traite des materiaux, corrosion et chimie de surfaces des metaux*. vol. 12, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993.

# ГЛАВА 13

## ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Эта глава делится на две непересекающиеся части. С одной стороны, речь идет об анализе поляризационных кривых при наличии сопутствующих химических реакций. Этот важный раздел электрохимии долго изучался фрагментарно, и в значительной степени благодаря Савеану<sup>1</sup> и его исследовательской группе с 1970-х до 1990-х годов он приобрел законченный и структурированный вид, основы которого освещены в § 13.1. Они позволяют ясно понять, что происходит с видом кривых  $i(E)$  при наличии предшествующей или последующей химических реакций, а также как использовать эти кривые для анализа характера этих реакций. В какой-то мере содержание главы может оказаться полезным для исследователей, желающих заняться этой областью и ближе ознакомиться с соответствующей литературой.

В § 13.2 основное внимание уделено органическим продуктам, получаемым электрохимически, т. е. в основном из ион-радикалов. Здесь мы сосредоточимся на реакциях и на конкретных условиях, позволяющих выделить один или несколько продуктов, используемых в синтезе. Этой области, которая будет описана нами лишь вкратце, посвящена книга А. Таллека (правда, немного устаревшая). Здесь же речь пойдет об основных соединениях, изучаемых в органической электрохимии. По ходу мы подробнее рассмотрим несколько аспектов, представляющих, с нашей точки зрения, педагогический интерес.

### 13.1. Механизм процессов

#### 13.1.1. Определение сопутствующей химической реакции и важнейшие простые схемы реакций

Когда электроактивные частицы могут вступать в одну или несколько химических реакций, предшествующих или следующих за электронным

---

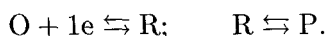
<sup>1</sup>J. M. Saveant, Laboratoire d'Electrochimie moleculaire, Universite Paris 7.



переносом, это меняет соотношения ток – потенциал, выведенные классическими методами, изложенными в гл. 10. С другой стороны, эти отношения могут быть рассчитаны, и, таким образом, электрохимические кривые позволяют диагностировать тип возникающего процесса.

Наиболее изученные и чаще всего встречающиеся ситуации состоят в следующем.

- *Механизм ЭХ.* ЭХ обозначает процесс «электрохимический – химический», т. е. химическая реакция первого порядка следует за переносом электрона. Схема в этом случае следующая:



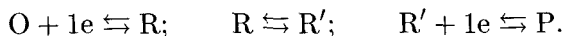
- *Механизм ХЭ.* В этом случае химическая реакция предшествует электронному переносу, т. е. :



- *Механизм ДИМ<sup>2</sup>.* За электронным переносом следует реакция димеризации получаемых частиц. Это реакция второго порядка.



- *Механизм ЭХЭ.* После переноса первого электрона происходит химическая реакция, а затем переносится второй электрон.



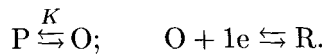
### 13.1.2. Несколько простых случаев

**Важная прамбула.** Во всех последующих примерах выбраны случаи восстановления. Потенциалы при восстановлении, естественно, отрицательны, но для упрощения выражений мы выбрали положительный знак тока, т. е. тот же знак, что и знак окислительного потока. Чтобы соблюсти классические условия, достаточно поставить знак «минус» перед выражением для тока. Переход к окислению производится изменением знака потенциала. Во всех этих случаях предполагается, что процессы электронного переноса являются быстрыми и обратимыми (уравнение Нернста соблюдается). С другой стороны, только в этой главе из соображений единообразия концентрация на электроде (как размерная, так и безразмерная) записана с указанием вещества в скобках, т. е. , например, для  $O$  соответственно  $C_O(0)$  — классическая концентрация или  $c_O(0)$  — безразмерная концентрация.

<sup>2</sup>Теперь этот механизм называется ЕС2 по новой терминологии IUPAC. (В русской транскрипции ЭХ2.)

Во всех последующих примерах будут использованы следующие обозначения:  $C_O(x)$ ,  $C_R(x)$ ,  $C_P(x)$  представляют концентрации соответственно O, R и P по абсциссе  $x$ , а  $C_O^*$ ,  $C_R^*$ ,  $C_P^*$  — те же концентрации в бесконечности (вдали от электрода). Коэффициенты диффузии  $D$  приняты равными для всех частиц (вполне допустимая аппроксимация для находящихся в той же среде электроактивных частиц). Толщина диффузионного слоя обозначена как  $\delta$  (постоянная в случае вращающегося электрода);  $F$  — постоянная Фарадея;  $A$  — площадь электрода.

а) Механизм<sup>3</sup>  $X_6Э_6$ : быстрое предварительное химическое равновесие в стационарном режиме



Здесь  $K = C_{O(\text{eq})}/C_{P(\text{eq})}$ .

Этот случай представляет интерес только в случае избытка P, что типично при восстановлении слабой кислоты. Действительно, протоны восстанавливаются много легче, чем кислота AH, и, значит, равновесие  $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$  влияет на электрохимическую реакцию.

В случае вращающегося электрода (стационарный режим массопереноса) расчеты можно упростить, считая, что частицы O являются интермедиатом и что эффективно переносятся только частицы P и R. За пределами диффузионного слоя фиксированной толщины  $\delta$  в растворе находятся только частицы P (в равновесии с пренебрежимо малым количеством O). Таким образом, можно считать концентрацию равной  $C^*$ . Потоки вещества к электроду могут быть описаны классическими уравнениями:

$$i = (FAD/\delta) [C^* - C_P(0)] = (FAD/\delta) C_R(0).$$

Затем вводится уравнение, связанное с химическим равновесием:

$$K = \frac{C_O(x)}{C_P(x)}.$$

Это уравнение особенно точно выполняется при  $x = 0$ .

Постулируем также, что на электроде выполняется уравнение Нернста:

$$\frac{C_O(0)}{C_R(0)} = \exp[(E - E^\circ)F/RT].$$

Затем следует:

$$\frac{C_P(0)}{C_R(0)} = \left(\frac{1}{K}\right) \exp[(E - E^\circ)F/RT].$$

<sup>3</sup>Индексами «б» и «м» обозначают соответственно быстрые (обратимые) и медленные (необратимые) молекулы. — Прим. ред.

Полагая (как ранее в случае (6.10)) для одного вида частиц:

$$i^\ell = \left( \frac{FAD}{\delta} \right) C^*,$$

имеем:  $C_P(0) = (i^\ell - i)/(FAD/\delta)$ ;  $C_R(0) = i/(FAD/\delta)$ . Тогда из двух предыдущих уравнений получаем:

$$\frac{(i^\ell - i)}{i} = \left( \frac{1}{K} \right) \exp [(E - E^\circ)F/RT],$$

или:

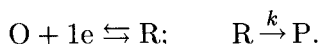
$$E = E^\circ + (RT/F) \ln K + (RT/F) \ln \left[ \frac{(i^\ell - i)}{i} \right]. \quad (13.1)$$

Оказывается, что, поскольку  $K \ll 1$ ,  $\ln K$  отрицателен, и восстановление более затруднено, чем если бы в растворе присутствовали только стабильные частицы  $O^4$ . Возвращаясь к примеру восстановления кислоты, можно отметить, что, как и следовало ожидать, труднее восстановить слабую кислоту, чем сильную, поскольку протоны должны получаться при реакции в более близкой к электроду зоне. Потенциалы смещены в отрицательную сторону от величины  $-(RT/F \ln 10)pK$  или  $-(2,3RT/F)pK = -0,06pK$  В при 25 °С.

**Примечание.** В случае циклической вольтамперометрии расчеты сложнее, но можно показать, что поведение таково же, как и в отсутствие реакции: получается кривая в форме пика, подобная кривой в отсутствие реакции, но смещенная по оси потенциала на величину  $-(2,3RT/F)pK$ . Во всех случаях восстановления имеет место смещение в отрицательном направлении, что связано с наличием предшествующего равновесия.

*б) Механизм  $\mathcal{E}_bX_m$ : последующая необратимая химическая реакция*

Теперь предположим, что необратимая химическая реакция (характеризуемая константой скорости  $k$ ) следует за электронным переносом, т. е.:



*Модификация законов Фика*

Для решения такой задачи необходимо вернуться к основополагающему определению, которое приводит к задаче электрохимической кинетики.

<sup>4</sup>Это можно проверить при любом  $K$ . Расчет можно произвести с учетом совместного переноса  $[P + O]$ . Получится выражение, близкое к (13.1), но с заменой  $K$  на  $K/(1 + K)$ . Можно проверить, что  $K/(1 + K) \approx 1$  при малых значениях  $K$ , что вновь дает приведенное здесь уравнение.

В случае химической реакции уравнения Фика изменяются, поскольку молекулы появляются не только в результате диффузии, но и вследствие соответствующей реакции.

В нашем случае имеем:

$$\frac{\partial C_O}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2} \right); \quad (13.2a)$$

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2} \right) - kC_R. \quad (13.2b)$$

**Примечание.** Для упрощения будем полагать, что коэффициенты диффузии для O и R одинаковы.

Уравнения (13.2) являются обобщенными независимо от используемого электрохимического метода и выражающими исключительно свойства рассматриваемого механизма, который требует расхода R посредством необратимого процесса первого порядка. Можно было бы записать и уравнение для R, но, поскольку предполагалось, что R не электроактивно, оно не входит в расчет тока<sup>5</sup>.

*Решение задачи для стационарного режима (вращающийся электрод)*

В случае вращающегося электрода стационарное состояние достигается быстро, и производная по времени становится равной нулю, что позволяет упростить расчет. Уравнения (13.2) принимают вид:

$$0 = D \left( \frac{d^2 C_O}{dx^2} \right); \quad 0 = D \left( \frac{dC_R}{dx^2} \right) - kC_R.$$

**Примечание.** Частные производные мы заменяем обычными, поскольку время исключено.

Сразу становится очевидной линейность концентрации O, и по аналогии можно непосредственно решить уравнение относительно O, что при использовании модели диффузионного слоя толщиной  $\delta$  приводит к:

$$C_O = C_O(0) - [C_O(0) - C_O^*] \left( \frac{x}{\delta} \right).$$

Так как  $i$  пропорционален потоку O к электроду, имеем:

$$i = (FAD) \left( \frac{\partial C_O}{\partial x} \right)_{x=0} = \left( \frac{FAD}{\delta} \right) [C_O^* - C_O(0)]. \quad (13.3)$$

<sup>5</sup>Концентрацию R можно измерить путем применения соответствующего сенсора.

Теперь нужно рассчитать концентрацию R:

$$\left(\frac{dC_O}{dx}\right)_{(x=0)} = -\left(\frac{dC_R}{dx}\right)_{(x=0)} = \frac{i}{FAD}.$$

Действительно, R еще не начало формироваться на электроде, и поток относится только к O и R.

Теперь можно получить решение дифференциального уравнения относительно R. Получаем выражение для  $C_R$  в виде:

$$C_R = X \exp\left[-\left(\frac{k}{D}\right)^{1/2}x\right] + Y \exp\left[\left(\frac{k}{D}\right)^{1/2}x\right], \quad (13.4)$$

где  $X$  и  $Y$  — постоянные интегрирования.

Условие сохранения потока  $(dC_O/dx)_{(0)} = -(dC_R/dx)_{(0)}$  приводит к соотношению между  $X$  и  $Y$ :

$$\left(\frac{k}{D}\right)^{1/2} X - Y \left(\frac{k}{D}\right)^{1/2} = \frac{C^* - C_O(0)}{\delta}.$$

Если предположить, что изначально в растворе находился только O при концентрации  $C^*$ , то концентрация R за пределами диффузионного слоя должна стремиться к нулю, что позволяет задать условие  $C_R(\delta) = 0$ , откуда следует второе соотношение между  $X$  и  $Y$ :

$$X \exp\left[-\left(\frac{k}{D}\right)^{1/2}\delta\right] + Y \exp\left[\left(\frac{k}{D}\right)^{1/2}\delta\right] = 0.$$

Последнее соотношение дается уравнением Нернста. Тогда мы имеем три уравнения с тремя неизвестными  $X$ ,  $Y$ ,  $C_O(0)$  и можем решить систему уравнений относительно этих неизвестных. Останется только заменить  $C_O(0)$  в уравнении (13.3), чтобы получить ток. Для большей наглядности полученных выражений можно ввести безразмерный параметр:

$$\lambda = k\delta^2/D.$$

Тогда получим систему уравнений для решения в виде:

$$-Y\lambda^{1/2} + X\lambda^{1/2} = C^* - C_O(0);$$

$$X \exp(-\lambda^{1/2}) + Y \exp(\lambda^{1/2}) = 0.$$

До решения этой системы уравнений выведем выражение для концентрации R на электроде:

$$C_R(0) = X + Y + [C^* - C_O(0)] \frac{\text{th}(\lambda^{1/2})}{\lambda^{1/2}}. \quad (13.5)$$

Теперь можно ввести закон Нернста на электроде:

$$\frac{C_O(0)}{C_R(0)} = \exp(-\xi),$$

полагая  $\xi = -F(E - E^\circ)/RT$  (см. гл. 10).

Используя выражение для  $C_R(0)$  (13.5), имеем:

$$\exp(-\xi) = \frac{C_O(0)\lambda^{1/2}}{[C^* - C_O(0)]\text{th}(\lambda^{1/2})},$$

т. е.

$$E = E^\circ + \left(\frac{RT}{F}\right) \ln \left[ \frac{\lambda^{1/2}}{\text{th}(\lambda^{1/2})} \right] + \left(\frac{RT}{F}\right) \ln \left[ \frac{C_O(0)}{C^* - C_O(0)} \right].$$

Используя (13.3) и учитывая определение предельного тока  $i^\ell = (FAD/\delta)C^*$ , окончательно получаем:

$$E = E^\circ + \left(\frac{RT}{F}\right) \ln \left[ \frac{\lambda^{1/2}}{\text{th}(\lambda^{1/2})} \right] + \left(\frac{RT}{F}\right) \ln \left[ \frac{(i^\ell - i)}{i} \right]. \quad (13.6)$$

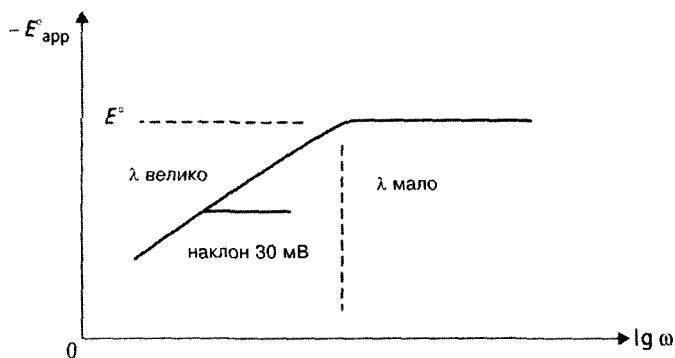
Эта важная формула показывает, что кривая ток-потенциал сохраняет тот же вид, что и в классическом случае, но с той разницей, что теперь потенциалы смещены на величину  $RT/F \ln \left[ \lambda^{1/2}/\text{th}(\lambda^{1/2}) \right]$ , т. е. кажущийся стандартный потенциал  $E_{\text{app}}^\circ$  системы будет равен  $E^\circ + RT/F \times \ln \left[ \lambda^{1/2}/\text{th}(\lambda^{1/2}) \right]$ . Кинетический параметр  $\lambda$  определяет оценку смещения кривой.

Рассматриваются два крайних случая: когда  $\lambda$  стремится к нулю и когда  $\lambda$  стремится к бесконечности. Гиперболический тангенс, быстро стремящийся к 1, принимает значения, превосходящие несколько единиц, когда  $\lambda$  велико. Тогда потенциалы смещаются на величину:

$$\left(\frac{RT}{2F}\right) \ln \lambda = 2,3 \left(\frac{RT}{2F}\right) \lg \lambda = 0,03 \lg \lambda \quad \text{при } 25^\circ \text{C}.$$

С другой стороны,  $\lambda$  изменяется с изменением  $\delta^2$  или с изменением  $1/\omega$  в случае вращающегося электрода согласно уравнению (9.5). График  $E_{\text{app}}^\circ = f(\lg \omega)$  представляет собой прямую с наклоном  $-1,15(RT/F)$ , т. е.  $-29,2$  мВ на декаду при  $25^\circ \text{C}$  (см. рис. 13.1).

Если увеличить скорость вращения, то параметр  $\lambda$  будет стремиться к нулю, что приведет к стремлению к единице члена  $\frac{\lambda^{1/2}}{\text{th}(\lambda^{1/2})}$ , и тогда  $E_{\text{app}}^\circ$  стремится к нулю: мы возвращаемся к случаю отсутствия реакции. Действительно, электрод получает реагент столь быстро, что химическая реакция становится незаметной из-за слишком медленной кинетики по сравнению со скоростью массопереноса. При достижении этой стадии из такого эксперимента можно извлечь данные о величинах  $E^\circ$  и  $k$ , как это показано на рис. 13.1. При недоступности  $E^\circ$  (слишком быстрая химическая реакция, не позволяющая  $\lambda$  достичь очень малой величины) можно сделать только вывод о природе механизма (ЭХ), не имея возможности расчета значения  $k$ .



**Рис. 13.1.** Изменение кажущегося стандартного потенциала в простом механизме ЭХ в стационарном режиме в зависимости от скорости вращения электрода  $\omega$

### 13.1.3. Решение задачи в безразмерных переменных

#### а) Приведение к безразмерному виду

Савеев с сотрудниками ввели метод безразмерных переменных в электрохимических задачах, особенно в случае химических стадий. Этот метод первоначально возник в механике и состоит в устранении размерных величин; например, все длины приводятся к наибольшей длине стержня, которую считают единичной, и т. д.

В электрохимии количественными параметрами являются концентрации, время и расстояния по отношению к электроду. Мы будем их нормализовать (обезразмеривать) по отношению к характеристическим параметрам системы, которые сами зависят от используемых электрохимических методов. Токи и потенциалы могут быть сделаны безразмерными, что позволяет значительно облегчить расчеты, как и выражение соотношения ток — потенциал.

Мы подробно рассмотрим классический случай простой системы (электрохимическая реакция без связанной с нею химической реакции), исследуемой с помощью вращающегося электрода, а затем вкратце более сложный случай вольтамперометрии с линейной или циклической разверткой.

#### Вращающийся электрод

Этот стационарный метод отличается тем, что электрохимическая реакция локализована в приэлектродном слое постоянной толщины  $\delta$  (связанной со скоростью вращения электрода), за пределами которой концентрация неизменна.

Рассмотрим простой пример восстановления О, который вначале находится в растворе при концентрации  $C^*$ . Мы можем привести переменные

к безразмерному виду следующим образом<sup>6</sup>:

$$c_O = \frac{C_O}{C^*}; \quad c_R = \frac{C_R}{C^*};$$

$$y = \frac{x}{\delta}; \quad \psi = \left( \frac{dc_O}{dy} \right)_{(0)} = i \left( \frac{\delta}{FADC^*} \right).$$

К безразмерному виду можно привести также потенциал, используя уравнение Нернста:

$$\frac{c_O(0)}{c_R(0)} = \exp \left[ \frac{F(E - E^\circ)}{RT} \right] = \exp(-\xi).$$

Напомним, что безразмерный коэффициент  $\xi$  равен  $\xi = -F(E - E^\circ)/RT$ .

**Примечание.** Учитывая определение  $\xi$ , очевидно, что реакция будет проходить тем благоприятнее, чем больше положительное значение  $\xi$ .

Основными уравнениями задачи становятся:

$$\frac{d^2 c_O}{dy^2} = 0; \quad \psi = 1 - c_O(0).$$

Уравнение Нернста выражается как:

$$\frac{c_O(0)}{c_R(0)} = \frac{c_O(0)}{(1 - c_O(0))} = \exp(-\xi).$$

Закон сохранения потоков к электроду запишется в виде:

$$\left( \frac{dc_O}{dy} \right)_{(0)} = - \left( \frac{dc_R}{dy} \right)_{(0)}$$

и после интегрирования:

$$c_R(0) = (1 - c_O(0)).$$

Непосредственно отсюда следует соотношение:

$$\frac{(1 - \psi)}{\psi} = \exp(-\xi), \quad (13.7)$$

что точно соответствует классическому закону

$$\frac{(i^l - i)}{i} = \exp \left[ \frac{F(E - E^\circ)}{RT} \right].$$

Очевидно, что расчет с безразмерными параметрами существенно проще.

#### Случай переходных режимов

Приведение к безразмерному виду не предназначено строго только для стационарных режимов. К безразмерному виду можно привести и время

<sup>6</sup>Концентрации, обозначенные маленькими буквами, являются, как это принято, безразмерными величинами.



в тех методах, где потенциал зависит от времени, например в хроноамперометрии и особенно в циклической вольтамперометрии. Последнее обстоятельство мы рассмотрим подробнее.

Во всех случаях:

$$c_O = \frac{C_O}{C^*}; \quad c_R = \frac{C_R}{C^*};$$

$$\xi = -\frac{F(E - E^0)}{RT}.$$

В этом случае время связано с потенциалом, так как потенциал изменяется как  $E = E_i - vt$ .  $E_i$  — это потенциал в начале эксперимента. Поскольку речь идет о количественной оценке параметра, он может быть представлен также в безразмерной форме, если положить:

$$-\xi = \frac{F[(E_i - E^0) - vt]}{RT} = -\xi_i - \tau.$$

Безразмерное время  $\tau$  нормализовано по отношению к скорости линейной развертки (которая масштабирует измеренное любым методом время), полагая:

$$\tau = \frac{Fvt}{RT}.$$

Остается только привести к безразмерному виду расстояние. Это менее очевидно, так как и здесь присутствует время.

В безразмерной форме уравнение Фика выражается как:

$$\frac{\partial^2 C_O}{\partial y^2} = \frac{\partial C_O}{\partial \tau},$$

откуда для пространственного параметра  $y$  следует:

$$y = \frac{x}{\left(\frac{Fv}{DRT}\right)^{1/2}}.$$

Наконец, ток по определению есть

$$i = FAD \left( \frac{\partial C_O}{\partial x} \right)_{(0)},$$

а в безразмерной форме записывается как:

$$\psi = \left( \frac{\partial c_O}{\partial y} \right)_{(0)},$$

что приводит к соотношению:

$$\psi = \frac{i}{\left[ FAC^* \left( \frac{Fv}{RT} \right)^{1/2} \right]}.$$

Для решения этой задачи необходимо использовать преобразование Ла-

пласа, что приводит к следующему результату:

$$\sqrt{\pi} \int_{-\xi}^{\xi} \psi(z) \sqrt{(\xi - z)} dz = \frac{1}{1 + \exp(-\xi)}.$$

Значительным преимуществом безразмерных форм записи является упрощение выражений, что особенно ценно при исследовании сопряженных химических реакций методом циклической вольтамперометрии.

*б) Использование безразмерных форм для решения задач механизма ЭХ*

Снова рассмотрим механизм ЭХ в стационарном режиме, но в безразмерной форме.

Исходные уравнения

$$\frac{\partial C_O}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2}; \quad \frac{\partial C_R}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2} - k C_R$$

преобразуются при этом в:

$$\frac{\partial^2 c_O}{\partial y^2} = 0; \quad \frac{\partial^2 c_R}{\partial y^2} - \left( \frac{k \delta^2}{D} \right) c_R = 0.$$

Очевидно, что появляется характеристический параметр  $\lambda$  механизма, и уравнение можно представить в виде:

$$\frac{\partial^2 c_R}{\partial y^2} - \lambda c_R = 0,$$

если положить  $\lambda = k \delta^2 / D$ . Прочие уравнения остаются неизменными:

$$\psi = 1 - c_O(0); \quad \left( \frac{\partial c_O}{\partial y} \right)_{(0)} = 1 - c_O(0) = - \left( \frac{\partial c_R}{\partial y} \right)_{(0)}; \quad \frac{c_O(0)}{c_R(0)} = \exp(-\xi).$$

Общим решением задачи, как и в размерной форме, будет:

$$c_O = c_O(0) + y(1 - c_O(0)); \quad c_R = X \exp(\lambda^{1/2} y) + Y \exp(-\lambda^{1/2} y),$$

где  $X$  и  $Y$  — постоянные интегрирования.

Граничные условия для  $(\partial c_R / \partial y)_{y=0}$ ,  $c_R(y=1)$  приводят соответственно к:

$$1 - c_O(0) = \sqrt{\lambda}(Y - X); \quad 0 = X \exp(\lambda^{1/2}) + Y \exp(-\lambda^{1/2}).$$

Отсюда выводятся значения констант интегрирования, и окончательно получается выражение для  $c_R(0)$ :

$$c_R(0) = X + Y = (1 - c_O(0)) \frac{\text{th}(\lambda^{1/2})}{\lambda^{1/2}},$$

или, вводя выражение безразмерного тока  $\psi$ :

$$c_R(0) = \psi \frac{\text{th}(\lambda^{1/2})}{\lambda^{1/2}},$$

откуда:

$$\psi = \frac{c_R(0)}{\left[ \frac{\text{th}(\lambda^{1/2})}{\lambda^{1/2}} \right]}$$

Наконец, для определения соотношения ток – потенциал теперь достаточно записать уравнение Нернста для  $y = 0$ :

$$\frac{c_O(0)}{c_R(0)} = \exp(-\xi) = \left[ \frac{(1 - \psi)}{\psi} \right] \frac{\lambda^{1/2}}{\text{th}(\lambda^{1/2})}$$

или:

$$-\xi = \ln \frac{\lambda^{1/2}}{\text{th}(\lambda^{1/2})} + \ln \frac{1 - \psi}{\psi}. \quad (13.8)$$

Таким образом, получено уравнение кривой ток – потенциал в безразмерной форме (13.8). Теперь можно вернуться к выражению в абсолютных единицах (размерная форма), что приведет к уравнению (13.6):

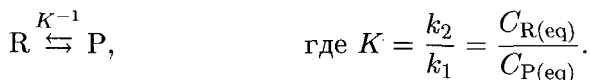
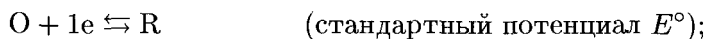
$$E = E^\circ + \left( \frac{RT}{F} \right) \ln \left[ \frac{\lambda^{1/2}}{\text{th}(\lambda^{1/2})} \right] + \left( \frac{RT}{F} \right) \ln \left[ \frac{(i^\ell - i)}{i} \right].$$

#### 13.1.4. Общий случай кинетики: диаграммы для разных областей (зонные диаграммы)

##### а) Механизм Э<sub>6</sub>X<sub>6</sub>

Рассмотрим теперь обратимый ЭХ-механизм, т. е. после обратимого электронного переноса (в соответствии с уравнением Нернста) следует также обратимая химическая реакция (равновесная). Мы рассмотрим случай, когда конечный продукт не является электроактивным.

Химические уравнения этого механизма следующие:



Индексы 1 и 2 у констант означают соответственно направление прямое (от R к P) и обратное (от P к R).

#### Отступление 13.1. Циклическая вольтамперометрия при механизме ЭХ

Безразмерные переменные здесь в точности те же, что и в простом случае:



После решения посредством преобразования Лапласа получается инте-

гральное уравнение:

$$\frac{1}{\sqrt{\pi\xi}} \int_{-\xi_i}^{\xi} [1 + \exp(-\xi) \exp[-\lambda(\xi - z)]] \psi(z) \sqrt{\xi - z} dz = 1.$$

Это довольно сложное уравнение описывает кривые различной формы, в зависимости от величин, которые можно принять в качестве кинетического параметра  $\lambda$ . Легко проверить, что  $\lambda = 0$  соответствует простой безразмерной вольтамперограмме, приведенной в предыдущем параграфе.

Как и в случае вращающегося электрода, довольно интересна ситуация, называемая чистой кинетикой, при которой  $\lambda$  стремится к нулю. Тогда интеграл может упроститься:

$$\xi = \xi^* + \frac{1}{2} \ln \lambda.$$

Не вдаваясь в подробности, получим:

$$\psi \exp(-\xi^*) = 1 - \sqrt{\pi} \int_{-\infty}^{\xi^*} \psi(z) \sqrt{(\xi^* - z)} dz.$$

Заметим, что это чрезвычайно близко к уравнению классической вольтамперограммы, за исключением того, что роль  $\xi$  принадлежит теперь  $\xi^*$ . Тогда все происходит так, как будто бы реакция происходила исключительно в одном слое, называемом реакционным слоем вблизи электрода. Кривая имеет классическую форму циклической вольтамперометрии, но потенциал  $E$  преобразуется в  $E + \frac{RT}{2F} \ln \lambda$ . Как и ранее, это соответствует смещению восстановления к более положительному потенциалу, как и в случае вращающегося электрода.

Совокупность термодинамических и кинетических данных для такой системы может быть представлена константой равновесия  $K$  и общей константой скорости  $k = k_1 + k_2$ .

Очевидно, что это преобразование позволяет как-то симметризовать систему, а также перегруппировать кинетические эффекты, включив их в единую константу.

Тогда можно записать безразмерные уравнения системы. Вводим безразмерные константы:  $K$  (неизменяемую в силу безразмерности) и  $\lambda = k\delta^2/D$  (стационарный режим) или  $\lambda = kRT/(Fv)$  (в случае задания линейно изменяющегося потенциала).

Постоянные  $k_1, k_2$  можно выразить через  $k$  и  $K$ :

$$k_1 = \frac{k}{1 + K}; \quad k_2 = K \frac{k}{1 + K}.$$

Считая во всех случаях, что вначале в растворе имеется только  $O$ , безразмерные уравнения запишутся в виде, представленном в табл. 13.1.

Таблица 13.1. Безразмерные уравнения для обратимого ЭХ-механизма

Стационарный режим (вращающийся электрод)	Линейно возрастающее задание потенциала (циклическая вольтамметрия)
$d^2 c_O / dy^2 = 0$	$\partial^2 c_O / \partial y^2 = \partial c_O / \partial t$
$d^2 c_R / dy^2 - [\lambda / (1 + K)] (c_R - K c_P) = 0$	$\partial^2 c_R / \partial y^2 - [\lambda / (1 + K)] (c_R - K c_P) = \partial c_R / \partial t$
$d^2 c_P / dy^2 + [\lambda / (1 + K)] (c_R - K c_P) = 0$	$\partial^2 c_P / \partial y^2 + [\lambda / (1 + K)] (c_R - K c_P) = \partial c_P / \partial t$
для $y = 1$ : $c_R(1) = c_P(1) = 0$ ; $c_O(1) = 1$	для $y = \infty$ : $c_R(\infty) = c_P(\infty) = 0$ ; $c_O(\infty) = 1$
	для $\tau = 0$ : $c_O = 1$ ; $c_R = c_P = 0$
для $y = 0$ : $(dc_O / dy + dc_R / dy)_{(0)} = 0$ (закон потоков)	для $y = 0$ : $\partial c_O / \partial y + \partial c_R / \partial y_{(0)} = 0$ (закон потоков)
$(dc_P / dy)_{(0)} = 0$ (Р не электроактивно)	$(\partial c_P / \partial y)_{(0)} = 0$ (Р не электроактивно)

В обоих методах, как всегда, имеем соотношение потенциал — концентрация на электроде и соотношение для потока вещества, что в безразмерной форме записи имеет вид:

- уравнение Нернста:  $c_O(0) = c_R(0) \exp(-\xi)$ ;
- соотношение поток-ток:  $\psi = \left( \frac{\partial c_O}{\partial y} \right)_{(0)}$ .

*Решение при стационарном режиме*

Очевидно, что выражение  $(c_R - K c_P)$  играет особую роль при расчетах. Этого следовало ожидать, поскольку речь идет о мгновенном значении сдвига по отношению к равновесию электрохимической реакции. В каком-то роде это «измерение сдвига равновесия», вызванное кинетикой. Это проявляется в том, что если умножить на  $K$  уравнение для  $c_P$ , затем вычесть его из уравнения для  $c_R$ , то мы приходим к новому уравнению, представляющему собой линейную комбинацию предыдущих:

$$\frac{d^2(c_R - K c_P)}{dy^2} - \lambda(c_R - K c_P) = 0,$$

которое является обыкновенным дифференциальным уравнением по отношению к новой переменной  $(c_R - K c_P)$ .

Констатируем также, что:

$$\frac{d^2(c_R + c_P)}{dy^2} = 0.$$

Отметим, наконец, что в решении ничего не изменяется относительно  $c_O$ , профиль которого в растворе остается линейным:

$$c_O = c_O(0) - y(c_O(0) - 1).$$

Совершенно аналогичный расчет в случае  $\mathcal{E}_b X_m$  с использованием переменной  $(c_R - K c_P)$  приводит к выражению:

$$\exp(-\xi) = \frac{\frac{1-\psi}{\psi}}{\frac{K}{1+K} + \frac{\text{th}(\lambda^{1/2})}{(1+K)\lambda^{1/2}}}.$$

Для ясности, возвращаясь к потенциалам и токам, получим:

$$E = E^\circ - \left(\frac{RT}{F}\right) \ln \left[ \frac{K}{(1+K)} + \frac{\text{th}(\lambda^{1/2})}{[(1+K)\lambda^{1/2}]} \right] + \left(\frac{RT}{F}\right) \ln \left[ \frac{(i^\ell - i)}{i} \right]. \quad (13.9)$$

Это замечательное выражение показывает, что, как и предполагалось, имеется смешанный термодинамически-кинетический контроль потенциала волны восстановления O. Разумеется, это выражение упрощается в зависимости от различных рассматриваемых ситуаций, согласно которым в выражении доминирует либо  $K$ , либо  $\lambda$  либо оба эти параметра много меньше единицы.

Первым особым случаем будет:  $K \gg 1$ ,  $\lambda \ll 1$ . Это позволяет отметить отсутствие реакции, следовательно, члены  $K$  и  $\lambda$  в уравнении(13.9) становятся равными нулю, что соответствует классическому уравнению для волны. Савеан и Андрие назвали эту ситуацию DO (*diffusion-ordinary* — обыкновенная диффузия).

Затем имеются два четко идентифицируемых случая, соответствующих сравнению членов  $K/(1+K)$  и  $\text{th}(\lambda^{1/2})/(1+K)\lambda^{1/2}$ . Если  $\lambda \gg 1$ , гиперболический тангенс очень быстро приближается к 1, и можно сравнить  $1/K$  и  $\lambda^{1/2}$ . Очевидно, что при относительно большом  $K$  даже быстрая кинетика обмена не успевает контролировать реакцию. Эта зона названа DE (*diffusion-electrochemical reaction* — диффузионно-контролируемая электрохимическая реакция). Если, наоборот,  $K$  достаточно мало для того, чтобы  $1/\sqrt{\lambda} \gg K$ , то потенциал реакции будет контролироваться только кинетикой (член с  $\lambda$ ).

Этот особый случай рассмотрен в начале этой главы (см. подпараграф 13.1.2, б). Он назван КР (*kinetics-pure* — чистая кинетика).

Наконец, существуют две промежуточные ситуации, в которых имеется смешанный контроль. Первый имеет место, когда больше нельзя пренебрегать гиперболическим тангенсом  $\lambda$  (при достаточно малом  $K$ ). Тогда находят кинетическую область, в которой определяющим будет параметр  $\text{th}(\lambda^{1/2})/\lambda^{1/2}$  (область КО). Во второй ситуации нельзя пренебречь  $\lambda^{1/2}$  по сравнению с  $1/K$ , но при  $K \ll 1$  и  $\text{th}(\lambda^{1/2})/\lambda^{1/2} \simeq 1$ . Имеется еще смешанная область с основным параметром  $K\lambda^{1/2}$  (зона КЕ).

Вся совокупность этих ситуаций может быть перегруппирована в виде «зонной диаграммы», позволяющей непосредственно различать, в какой

ситуации мы оказались и как изменятся потенциал полуволны системы. Эта диаграмма приведена на рис. 13.2, на котором представлены также формы вольтамперограмм, получаемых при циклической вольтамперометрии.

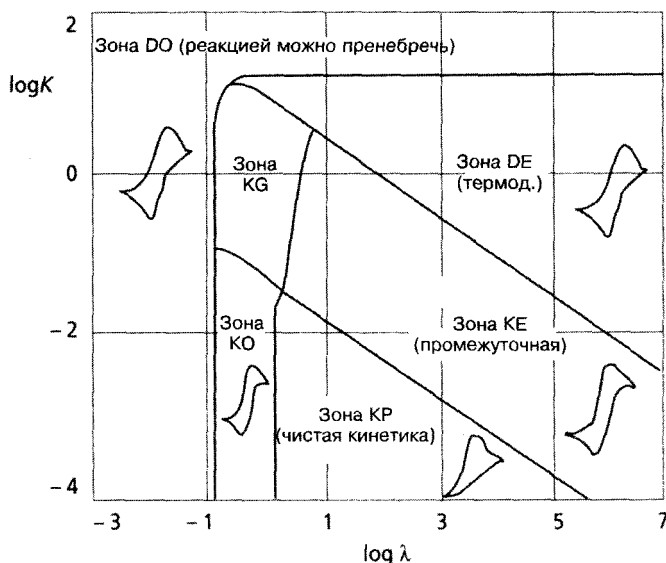


Рис. 13.2. Зонная диаграмма для различных кинетических и термодинамических ситуаций, рассматриваемых для механизма типа  $\mathcal{E}_r X_r$

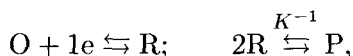
### Циклическая вольтамперометрия

Аналогичные результаты получаются в случае электрохимической необратимой реакции, если заменить  $k^\circ$  на  $k$  при определении параметра  $\lambda$ , который принимает значение  $kRT/(Fv)$ , соответствуя, как и ранее, конкуренции скоростей химической реакции и линейной развертки.

В табл. 13.2 даются выражения для потенциалов полуволны в стационарном режиме (вращающийся электрод), пика в случае вольтамперометрии при линейной развертке потенциала (при наличии соответствующего аналитического выражения).

### б) Механизм DIM (димеризации)

Напомним соответствующий механизм:



где  $K = k_2/k_1 = C_{R\text{eq}}^2/C_{P\text{eq}}$ .

Мы можем записать размерные уравнения, а затем представить их в безразмерной форме:

$$\frac{\partial C_O}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2}; \quad \frac{\partial C_R}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2} - k_1 C_R^2 + k_2 C_P;$$

$$\frac{\partial C_P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_P}{\partial x^2} + \frac{1}{2} k_1 C_R^2 - \frac{1}{2} k_2 C_P.$$

**Таблица 13.2.** Выражения для потенциала полувольты (вращающийся электрод) и потенциала пика (циклическая вольтамперометрия) в различных кинетических режимах механизма типа обратимой Э, X,

Рассматриваемая зона	Вращающийся электрод	Циклическая вольтамперометрия
KG (общий случай)	$E_{1/2} = E^\circ - \left(\frac{RT}{F}\right) \ln \left\{ \left[ \frac{K}{(1+K)} \right] + \left[ \frac{\text{th}(\lambda^{1/2})}{(1+K)\lambda^{1/2}} \right] \right\}$	
DO (реакции нет)	$E_{1/2} = E^\circ$	$E_{1/2} = E^\circ - 1,11 \frac{RT}{F}$
КО	$E_{1/2} = E^\circ + \left(\frac{RT}{F}\right) \ln \left[ \frac{\lambda^{1/2}}{\text{th}(\lambda^{1/2})} \right]$	
KE	$E_{1/2} = E^\circ - \left(\frac{RT}{F}\right) \ln \left\{ \left[ \frac{K}{(1+K)} \right] + \left[ \frac{1}{(1+K)\lambda^{1/2}} \right] \right\}$	
DE (термодинамич.)	$E_{1/2} = E^\circ + \left(\frac{RT}{F}\right) \ln \left[ \frac{K}{(1+K)} \right]$	$E_{1/2} = E^\circ - 1,11 \frac{RT}{F} + \left(\frac{RT}{F}\right) \ln \left[ \frac{K}{(1+K)} \right]$
КР (чистая кинетика)	$E_{1/2} = E^\circ + \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln \lambda$	$E_{1/2} = E^\circ - 0,78 \frac{RT}{F} + \left(\frac{RT}{F}\right) \ln \lambda$

Речь здесь идет о классических кинетических уравнениях второго порядка: коэффициенты 2 в уравнении относительно R и 1/2 в уравнении относительно P объясняются тем, что формируются 2 моля R на моль P (и полумоль P на моль R).

Уравнения можно представить в безразмерной форме, как это было сделано в случае механизма ЭХ, что немедленно приводит к появлению двух характеристических параметров системы, которые мы обозначим как  $\lambda$  и  $\chi$ :

$$\frac{\partial c_O}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c_O}{\partial y^2}; \quad \frac{\partial c_R}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c_R}{\partial y^2} - (\lambda c_R^2 - \chi c_P); \quad \frac{\partial c_P}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c_P}{\partial y^2} + \frac{1}{2} (\lambda c_R^2 - \chi c_P).$$

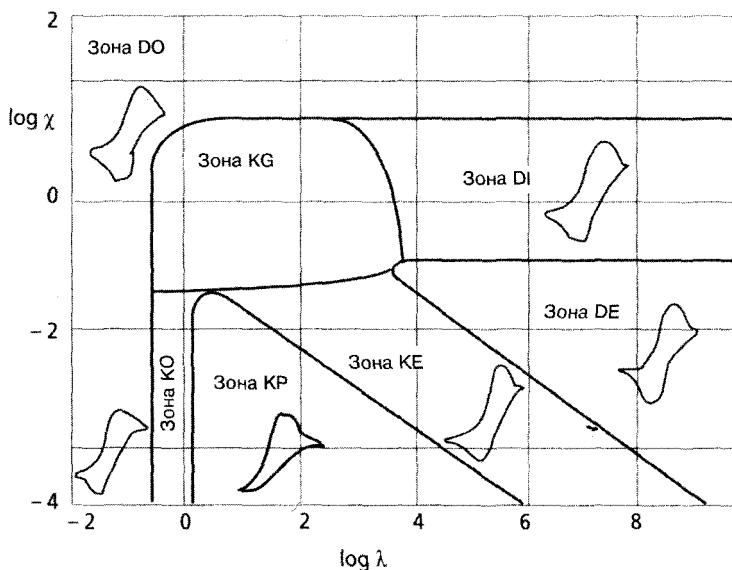


Здесь<sup>7</sup>:  $\chi = \frac{K}{C^*}$ ;  $\lambda = k_1 C^* \frac{\delta^2}{D}$  (вращающийся электрод) или  $\lambda = k_1 C^* \frac{RT}{Fv}$  (циклическая вольтамперометрия).

**Примечание.** Поскольку химическая реакция имеет второй порядок, в безразмерной форме содержится концентрация  $C^*$ .

Разумеется, что уравнения для потоков, уравнение Нернста, определение тока, записанные при исследовании ЭХ-механизма, остаются справедливыми и в этом случае.

Тогда становится возможным интегрирование системы дифференциальных уравнений и, как и в случае ЭХ-механизма, можно изобразить диаграмму для соответствующих зон (рис. 13.3). Следует отметить появление в этой диаграмме новой зоны, названной DI, соответствующей случаю, когда система зависит только от  $\chi$ .



**Рис. 13.3.** Зонные диаграммы для различных кинетических и термодинамических случаев, рассматриваемых для ЭХ-механизма

Следует также отметить, что, поскольку безразмерные параметры зависят от концентрации, ее изменение позволяет перемещаться в пределах зонной диаграммы. Уменьшение концентрации приводит к уменьшению  $\lambda$  и к увеличению  $\chi$ , что может заставить пройти всю диаграмму из любой зоны вплоть до DO-зоны, если концентрация становится достаточно низ-

<sup>7</sup>Заметим, что  $K$  не является строго заданной константой (задаваемой в функции активностей и, следовательно, являющейся безразмерной), но является кажущейся константой, зависящей от концентрации.

кой, при перемещении по диагонали диаграммы. Это значит, что можно подавить эффект реакции димеризации (как этого и следовало ожидать), воздействуя на фактор концентрации.

Выражения для изменения потенциала полуволны восстановления приведены в табл. 13.3 для вращающегося электрода в наиболее интересном и чаще всего встречающемся случае (КР и ДЕ), равно как и изменение потенциала пика при циклической вольтамметрии. Интересно отметить, что форма волны меняется по сравнению с классическим случаем вследствие наличия второго порядка, который приводит к выражениям  $\ln \left[ 2^{1/2}(i^\ell - i)/(i^{2/3}i^\ell)^{1/3} \right]$  и  $\ln \left[ 2^{1/2}(i^\ell - i)/(i^{1/2}i^\ell)^{1/2} \right]$  вместо  $\ln \left[ (i^\ell - i)/i \right]$ .

**Таблица 13.3.** Выражения для потенциала полуволны (вращающийся электрод) и потенциала пика (циклическая вольтамперометрия) в различных кинетических режимах при механизме типа DIM

Рассматриваемая зона	Вращающийся электрод	Циклическая вольтамметрия
КР (чистая кинетика)	$E = E^\circ + \frac{RT}{3F} \ln \left( \frac{\lambda}{3} \right) + \frac{RT}{F} \ln \left[ 2^{1/3} \frac{(i^\ell - i)}{i^{2/3}i^\ell} \right]$	Изменение $E_p$ с $\left( \frac{1}{3} \right) \ln \lambda$
ДЕ (термодин.)	$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln(\chi) + \frac{RT}{F} \ln \left[ 2^{1/2} \frac{(i^\ell - i)}{i^{1/2}i^\ell} \right]$	Изменение $E_p$ с $\left( \frac{1}{2} \right) \ln \chi$

### Отступление 13.2. Критерии определения механизмов

Благодаря приведенному детальному анализу мы располагаем критериями определения механизмов рассмотренных процессов. Достаточно определить изменение потенциалов полуволны на вращающемся электроде (или пика в циклической вольтамперометрии) при изменении скорости вращения (или скорости развертки), а также концентрации, для того чтобы в некоторых случаях суметь определить реализуемый тип механизма.

В табл. 13.4 приводятся критерии, которые мы могли бы выделить для рассмотренных выше механизмов.

**Таблица 13.4.** Изменение потенциала пика в зависимости от скорости развертки и концентрации в соответствии с типом механизма

$E_p = f(\lg v)$	$E_p = f(\lg C^*)$	Механизм
-29 мВ на декаду	0 мВ на декаду	ЕС <sub>i</sub>
-19 мВ на декаду	19 мВ на декаду	DIM необр
-19 мВ на декаду	29 мВ на декаду	DIM обр

Естественно, что существуют иные, не рассмотренные нами механизмы. Но в каждом случае анализ зависимости потенциалов пиков чаще всего достаточен для их определения.

**Примечание.** Мы подробно обсудили влияние химической реакции на изменение потенциалов и мало — на изменение токов. Действительно, довольно редко ток сильно изменяется под влиянием последующей химической реакции. Исключения составляют каталитические механизмы или необратимые реакции, предшествующие электронному переносу (случай довольно редкий). Тем не менее можно анализировать пики обратного тока при циклической вольтамперометрии, хотя выражения для этих токов не всегда являются аналитическими, и точный расчет поэтому становится чрезвычайно сложным, даже если анализ пиковых токов при постулированном механизме дает приемлемую оценку констант. Единственным средством точного определения параметров в таких случаях становится численный расчет методом конечных разностей.

## 13.2. Важнейшие процессы органического электросинтеза

### 13.2.1. Ион-радикалы

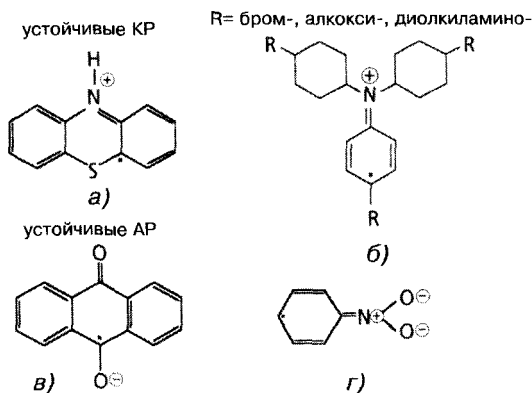
В ходе реакции электронного переноса на органическую молекулу создаются заряженные частицы, обладающие, кроме всего прочего, свойствами радикалов, которые мы и называем ион-радикалами. Это связано с переходом электронов (вместе с их зарядом и спином) на связывающую или разрыхляющую орбиталь. Обычно вещества, способные к окислению или восстановлению, обладают делокализованной системой  $\pi$ -электронов (или имеют несвязанные пары с низкой энергией). Почти всегда можно считать, что при формировании катион-радикала (КР) один электрон поднимается на более высокую занятую орбиталь (ВО), а при формировании анион-радикала (АР) он переходит на более низкую вакантную орбиталь (НВ), причем это должны быть  $\pi$ -орбитали. Действительно, если они будут типа  $\sigma$ , то произойдет немедленное расщепление молекулы с непосредственным получением продукта (механизм ЭХ с бесконечной скоростью).

#### а) Устойчивые ион-радикалы

В случае молекул с  $\pi$ -системой возможна стабилизация ион-радикала, особенно если в системе имеются донорные группы при формировании КР или акцепторные в случае АР. Как и для простых ионов, для ион-радикалов можно записать резонансные формулы. Как и в общем случае, чем больше имеется резонансных формул, тем более устойчивым будет соответствующий интермедиат.

На рис. 13.4 приведены два примера устойчивых ион-радикалов.

**Рис. 13.4.** Примеры устойчивых ион-радикалов: *a)* — КР фенотиазина; *б)* — КР типа кристаллического фиолетового; *в)* — РА антрахинона; *г)* — РА нитробензола



#### *б) Свойства ион-радикалов*

Ясно, что в случае этих соединений может быть записано много резонансных формул. Это доказывает их значительную устойчивость. Следует заметить, что так же, как и в классической органической химии, где анионы более устойчивы, чем катионы, АР более устойчивы, чем КР. Действительно, кроме как в исключительных случаях (или при использовании необычной среды, например жидкой  $SO_2$ ), потеря одного протона является энергетически благоприятным и почти универсальным механизмом для КР. И наоборот, многие АР неустойчивы при отсутствии в среде электрофилов (единственным путем реакции для АР в отсутствие электрофилов является димеризация, как мы увидим далее, но она предполагает возможность преодоления кулоновского отталкивания).

Устойчивые органические КР являются очень интересными соединениями, так как они представляют собой очень хорошую альтернативу использованию металлических ионов в качестве одноэлектронных окислителей, действуя по механизму внешнесферного переноса (см. гл. 4). Речь идет о таком типе электронного переноса, при котором между реагентом и субстратом не образуется никакого, даже малоустойчивого молекулярного соединения. При электрохимических реакциях это происходит очень часто.

И наоборот, многие классические окислители, такие как металлические ионы, образуют более или менее сильные связи с субстратом и действуют по внутрисферному механизму.

**Пример.** КР, образуемый из три(*p*-бромфенил)амин, имеющегося в продаже, позволяет осуществлять окисление путем строго одноэлектронного переноса.

В отличие от приведенного примера, во многих случаях ион-радикалы очень реакционноспособны. Мы рассмотрим их общую реакционноспособность и далее рассмотрим несколько классических реакций.

в) Реакционноспособность ион-радикалов

Две схемы, приведенные на рис. 13.5, охватывают основные способы эволюции АР и КР в зависимости от веществ, условий реакции (наличия или отсутствия электрофила или нуклеофила, природы растворителя и т. д.), а также в какой-то степени от числа переносимых электронов. Само собой разумеется, эти схемы являются очень общими и ни в коей мере не могут дать ясные объяснения конкретных реакций. Однако они позволяют объяснить предпочтительные направления электрохимических превращений веществ в органической электрохимии, по крайней мере на начальных стадиях.

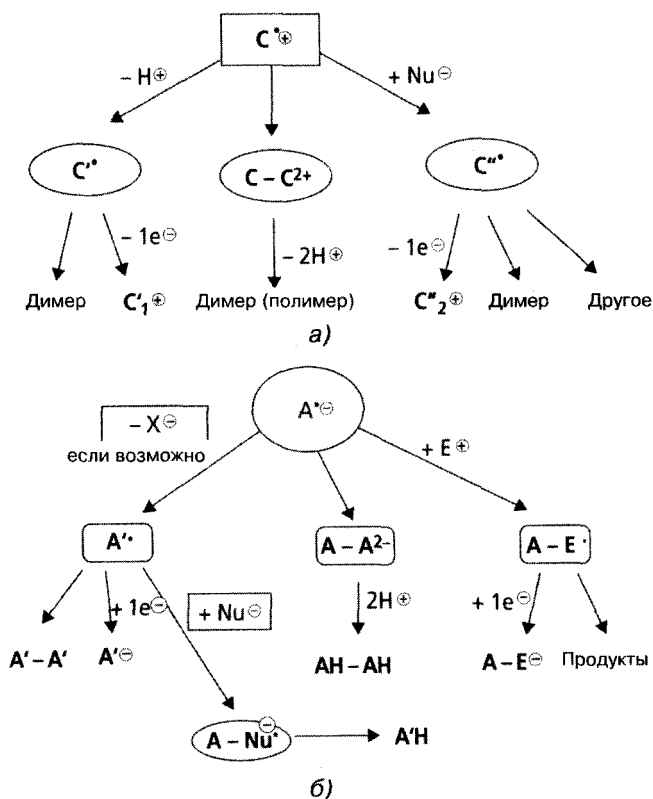


Рис. 13.5. а) — возможные механизмы разложения КР. б) — возможные механизмы разложения АР

Интересно отметить аналогию между выходом протона из КР и выходом галогенид-иона из АР сразу после их образования (если это возможно). Дальнейшие превращения образованных при этом радикалов во

многим сходны. Более общим является случай КР, тогда как АР, образуемые из галогенпроизводных, составляют только подкласс АР.

### 13.2.2. Потенциалы окисления и восстановления соединений и их функциональных групп

В органической электрохимии имеется возможность избирательно восстанавливать или окислять часть (функциональную группу) молекулы, оставляя совершенно неприкосновенной оставшуюся часть. При этом интересно знать диапазон потенциалов, в котором окисляются или восстанавливаются основные функциональные группы и классические молекулы органической химии. Рисунки 13.6 и 13.7 иллюстрируют это для основных окисляемых или восстанавливаемых электрохимическим путем<sup>8</sup> функциональных групп.

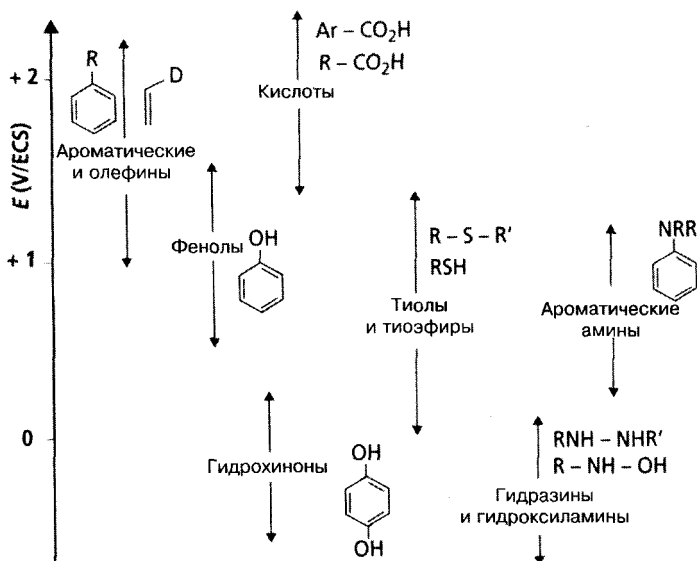


Рис. 13.6. Диапазоны потенциалов окисления различных органических функциональных групп

Потенциалы приведены по насыщенному каломельному электроду<sup>9</sup>, который чаще всего используется в электрохимии в качестве электрода сравнения. На рис. 13.6 приведены диапазоны потенциалов окисления наиболее распространенных веществ. На рис. 13.7 приведены аналогичные данные для восстановления наиболее часто восстанавливаемых веществ.

<sup>8</sup>Например, в числе окисляемых веществ кетонов нет, поскольку они не окисляются при электронном переносе, в противоположность их чувствительности к некоторым химическим агентам.

<sup>9</sup>Его потенциал составляет около +240 мВ по стандартному водородному электроду.

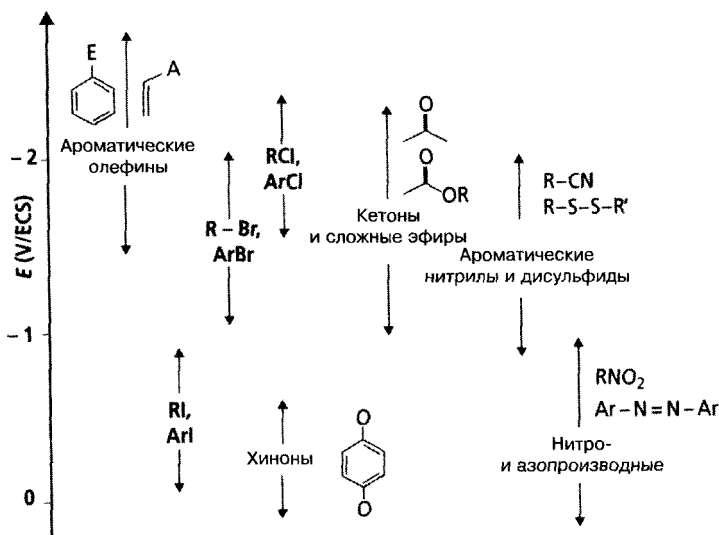


Рис. 13.7. Диапазоны потенциалов восстановления различных органических функциональных групп

а) Потенциалы окисления

За небольшим исключением, вещества, которые можно восстановить, не совпадают с теми, которые можно окислить. Как мы уже видели, вещество можно окислить, если оно является донором электронов (т.е. имеет более высокую занятую орбиталь), и можно восстановить, если оно является акцептором электронов (т.е. имеется более низкая вакантная орбиталь). Однако имеются некоторые ненасыщенные углеводороды, принадлежащие к обеим категориям.

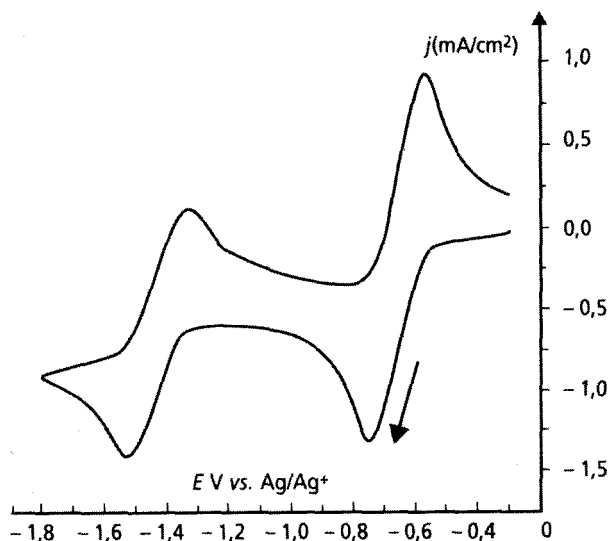
б) Потенциалы восстановления веществ и функциональных групп

Эти диаграммы уже дают идею обратимости некоторых реакций. Действительно, электрохимическая реакция имеет тем больше шансов быть обратимой, чем меньше ее потенциал в абсолютных значениях, т.е. в среднем энергия активации реакции низка. Когда окисление осуществляется при существенно более высоком потенциале, чем восстановление полученного продукта, то это указывает на необратимость электрохимической реакции (т.е. энергия активации электронного переноса высока). Можно наблюдать, например, что окисление тиолов начинается при более высоких потенциалах по сравнению с дисульфидами. Обратимость требует значительной энергии активации, поэтому эти системы считаются необратимыми.

Наоборот, восстановительный потенциал хинонов близок к окислительному для гидрохинонов. Поэтому в данном случае обычно имеется

обратимая система (типа Э<sub>6</sub>X<sub>6</sub>Э<sub>6</sub>). Вольтамперограммы имеют вид, приведенный на рис. 13.8.

**Рис. 13.8.** Вид вольтамперограммы для пары бензохинон/гидрохинон



Сильно необратимые вольтамперограммы имеют значительную полуширину, зависящую не только от кинетики химического процесса, но и от кинетики переноса электрона. В то же время вольтамперограмма типа обратимой ЭХЭ имеет сдвиг пика 29,5 мВ (см. гл. 10, отступление 10.1, касающееся числа обмениваемых электронов).

#### в) Зависимость потенциалов от заместителей

Как отмечалось выше, заместители оказывают значительное влияние как на возможность переноса электронов, так и на потенциалы окисления и восстановления. Например, очень трудно восстановить или окислить бензол, по крайней мере при классических условиях и растворителях. Напротив, при некоторой обратимости легко получить катион-радикал дурола (гексаметилбензола) или анион-радикал нитробензола, в чем проявляется влияние заместителей, особенно их донорные или акцепторные свойства.

Потенциалы довольно хорошо коррелируют с коэффициентом Тафта–Хамметта<sup>10</sup>  $\sigma$  в случае анион-радикалов. Иногда корреляция осуществляется с коэффициентами  $\sigma_1$  (если доминирует индуктивный эффект, как в случае пиррола) и величинами электроотрицательностей заместителя (рис. 13.9).

<sup>10</sup>L. P. Hammett (1894–1987) — американский химик. Коэффициенты см. *Physical Organic Chemistry*, Mac Graw-Hill (1940), New York.



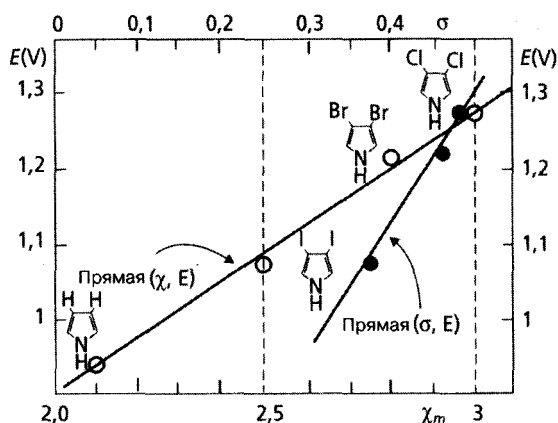


Рис. 13.9. Корреляция между окислительными потенциалами различных пирролов и константами Хамметта и электроотрицательностями заместителей (согласно Р. Audebert et G. Bidan, *J. Electroanal. Chem.* 190, 129, 1985)

### 13.2.3. Основные окислительные реакции и образуемые продукты

#### а) Кислородсодержащие соединения

Алифатические спирты электрохимически окисляются плохо. Это сильно необратимый процесс, в противоположность фенолу и фенолятам (рис. 13.10). Феноляты окисляются при существенно более низком потенциале, чем фенолы.

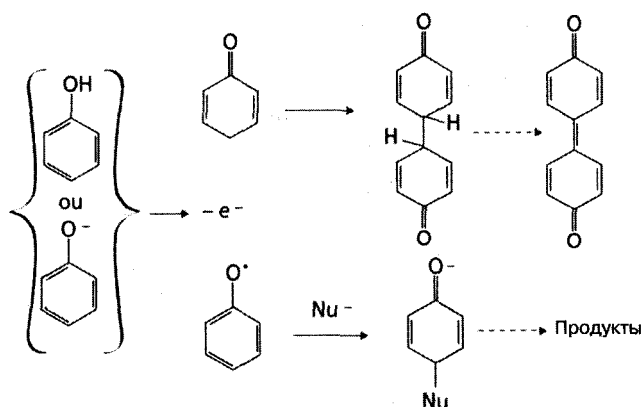


Рис. 13.10. Окисление фенолов и фенолятов

Карбоновые кислоты и в особенности карбоксилаты окисляются с получением радикала (реакция Кольбе), который обладает свойством очень легко декарбоксилироваться:



**Примечание.** Это очень полезная реакция для перевода жирных насыщенных дикарбоновых кислот в их гомологи, обладающие удвоенной цепочкой. Она применяется в промышленности при получении себацата из моноадипината:



Классическим путем получить  $\alpha, \omega$ -дикарбоновые кислоты трудно (почти невозможно).

### б) Амины

Окисление происходит путем отрыва электрона несвязанной пары азота. Затем возможны многочисленные переходы, особенно в случае первичных аминов, таких как анилин (рис. 13.11). Некоторые из них сложны и требуют присутствия воды в электролите.

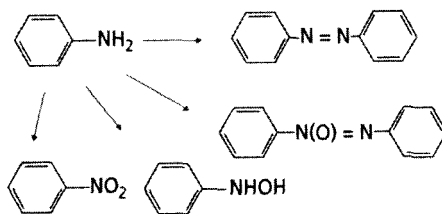
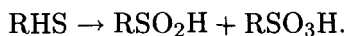


Рис. 13.11. Окисление аминов

Амины, содержащие водород в  $\alpha$ -положении азота, интересны тем, что катион-радикал отдает лабильный водород, а второй электронный перенос может происходить с мгновенным удалением протона (механизм ЭЭХ) и образованием электрофильного иминиум-иона (рис. 13.12), устойчивого только в отсутствие воды или слабых нуклеофилов. В присутствии воды он расщепляется, образуя ацетон и соответствующий вторичный амин.

### в) Разное

Тиолы при наличии в среде воды окисляются до алкилсульфеновых и сульфоновых кислот:



В отсутствие воды они дают дисульфиды, проходя через радикал  $\text{RS}^\bullet$ :

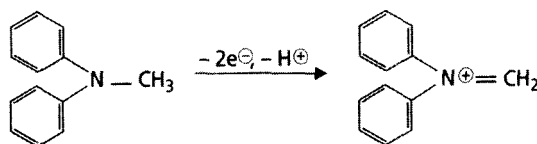


Рис. 13.12. Пример получения иона иминиума



Тиоэфиры дают сульфоксиды или сульфоны в зависимости от потенциала<sup>11</sup> при наличии воды. В отсутствие воды соединение разлагается:



<sup>11</sup>Сульфоксиды до 1 В, сульфоны — выше 1 В.

Могут окисляться многие ароматические соединения, давая продукты при наличии слабого нуклеофила или при наличии димеров и отсутствии других веществ. Два значимых примера приведены на рис. 13.13. Метоксинафталин является редким примером обратимой димеризации ( $\text{DIM}_{\text{обр}}$ ).

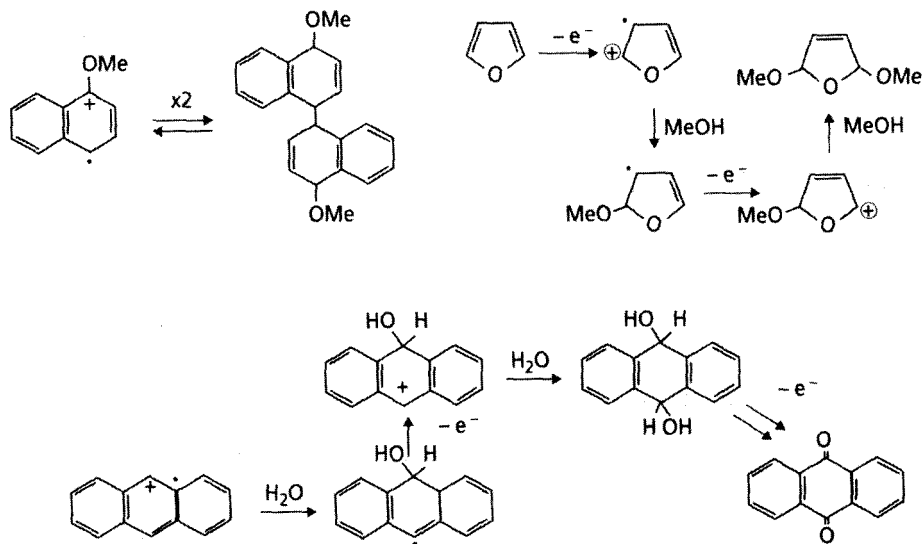
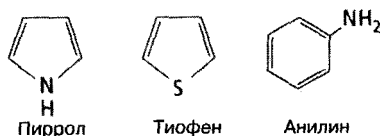


Рис. 13.13. Пример эволюции катион-радикалов ароматических соединений

### Отступление 13.3. Электропроводящие полимеры

В начале 1980-х годов было обнаружено, что некоторые органические молекулы, такие как пиррол, тиофен или анилин, при электроокислении могут давать полимеры, особенностью которых были электроактивность между двумя редокс-состояниями и собственная электронная проводимость:



Это последнее свойство позволяет электрохимическими методами нанести тонкие полимерные слои на электрод, потому что формируемый осадок является проводящим. Этот процесс называется электрополимеризацией. В ходе реакции электрополимеризации электрохимический сигнал будет постепенно увеличиваться с каждым последующим циклом линей-

ной развертки. Действительно, по мере роста полимерного слоя количество обмениваемых зарядов при каждом процессе окисления и восстановления также увеличивается (рис. 13.14).

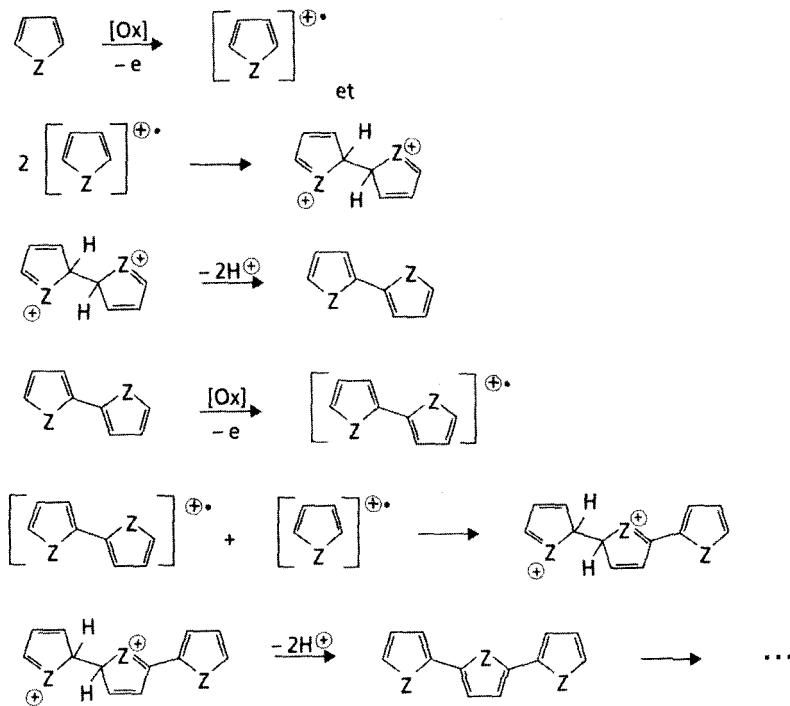


Рис. 13.14. Механизм полимеризации

Обсуждаемый механизм сложен, а вид кривых полимеризации приведен на рис. 13.15. Четко прослеживается накопление пленки при последовательных циклах. Важно отметить, что редокс-потенциал полимера явно менее положителен, чем мономера. Это является следствием сопряжения циклов, которые увеличивают делокализацию электронов. В легко окисляемых системах, как, например, полипиррол, устойчивой на воздухе является только окисленная форма.

#### Отступление 13.4. Модифицированные электроды

В 1980-х годах электрохимии заметили, что было бы интересным модифицировать поверхность электродов одним или несколькими электроактивными слоями. Для такой модификации возможно использование нескольких методов. Можно, например, получить монослой с помощью тиольных групп, которые обладают свойством связываться ковалентным образом на поверхности золота (рис. 13.16). Для получения многослой-

ных систем обычно используют полимеры. Они могут адсорбироваться из раствора на поверхности электрода, а затем использоваться в нерастворяющей среде для электрохимических целей (случай перфторированной смолы, Nafion®) или, наоборот, электрополимеризоваться прямо на электроде, как поливинилы (электровосстановлением) или полимерные электронные проводники.

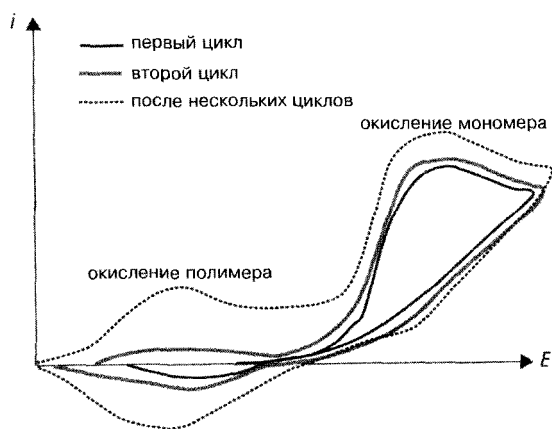


Рис. 13.15. Эволюция циклической вольтамперометрии в ходе электрополимеризации

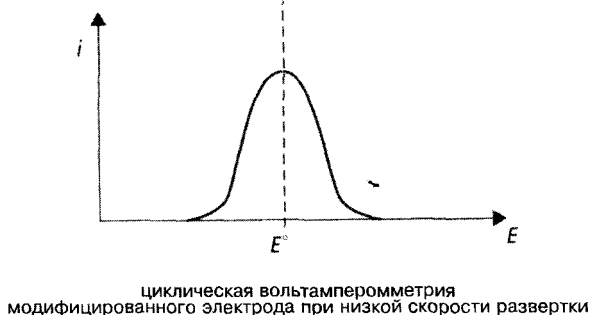
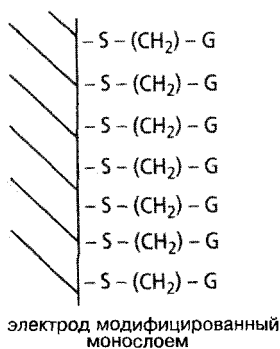


Рис. 13.16. Электрохимический отклик электрода, модифицированного монослоем

В таких системах скорость-определяющей стадией является транспорт заряда, который осуществляется обменом между участками с различными редокс-состояниями (один окисленный, другой восстановленный). Этот процесс называется «hopping» (прыжковый транспорт). Если он является быстрым по сравнению с характеристическим временем метода (например, со скоростью линейной развертки потенциала в вольтамперометрии), полученная кривая  $i(E)$  будет полностью симметрична и определяется прошедшим зарядом. Учитывая, что мы постоянно находимся в равновесии согласно уравнению Нернста, следует оперировать поверх-

ностной концентрацией  $\Gamma$  (это характерно для тонкослойных методов). При восстановлении  $O + e \rightarrow R$ , например при начальной поверхностной концентрации  $\Gamma^\circ$ , имеем:

$$Q = FA\Gamma_O; \quad \Gamma_O = \Gamma_R \exp \left[ \frac{F(E - E^\circ)}{RT} \right] = (\Gamma^\circ - \Gamma_R);$$

$$Q = \frac{FA\Gamma^\circ \exp \left( \frac{F(E - E^\circ)}{RT} \right)}{1 + \exp \left( \frac{F(E - E^\circ)}{RT} \right)}.$$

Поскольку речь идет о вольтамперометрии, следует:

$$i = \frac{dQ}{dt} = \left( \frac{d}{dt} \right) \left( \frac{FA\Gamma^\circ \exp \left[ \frac{F(E - E^\circ)}{RT} \right]}{1 + \exp \left[ \frac{F(E - E^\circ)}{RT} \right]} \right).$$

Здесь  $E = E_i - vt$ . Или:

$$i = \frac{\left( \frac{A\Gamma^\circ v F^2}{RT} \right) \exp \left[ \frac{F(E - E^\circ)}{RT} \right]}{\left\{ 1 + \exp \left[ \frac{F(E - E^\circ)}{RT} \right] \right\}^2}.$$

Кривая имеет вид полностью симметричного пика с центром при стандартном потенциале (рис. 13.16) и значением пикового тока  $\frac{A\Gamma^\circ v F^2}{4RT}$  (пропорциональным скорости линейной развертки, а не корню квадратному, как это имеет место при процессе, контролируемом диффузией). При адсорбированном на электроде веществе следует всегда получать такие вольтамперограммы при уменьшении скорости развертки, что в этом случае является диагностическим критерием.

Напротив, когда скорость развертки становится больше скорости транспорта заряда в модифицируемом слое, наблюдается возврат к поведению, аналогичному случаю диффузионных ограничений. Можно показать, что речь идет о псевдодиффузии, коэффициент которой  $D$  связан с кинетикой переноса заряда как  $D = kd^2C^\circ$ , где  $k$ ,  $d$ ,  $C^\circ$  являются соответственно локальной константой обмена в модифицируемой пленке (определяет кинетику переноса заряда в пленке), средним расстоянием между двумя редокс-участками и концентрацией таких участков в пленке.

#### 13.2.4. Реакции восстановления

Большинство соединений, содержащих двойную или тройную связь типа  $C = X$ , где  $X$  означает гетероатом, можно восстановить при условии, что связи сопряжены и имеется дефицит электронов. Имеется доминирующая форма анион-радикала с зарядом на гетероатоме (как в какой-то степени в случае енолата), а также радикал с псевдо-аллильной или бензильной структурой, как это показано на рис. 13.17.

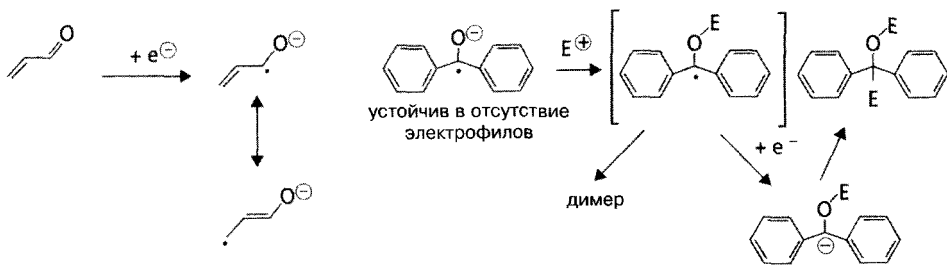


Рис. 13.17. Восстановление ненасыщенных соединений

а) Ненасыщенные соединения

Широко известным примером этого типа димеризации анион-радикала является синтез адипонитрила, применяемый компанией Monsanto. Это один из очень редких электросинтезов, продукция которых превысила сотни тысяч тонн (рис. 13.18).

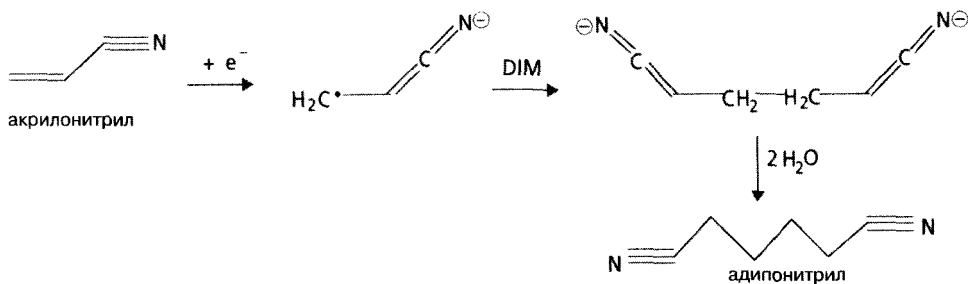


Рис. 13.18. Синтез адипонитрила

Адипонитрил является особенно важным соединением, так как его восстановление (химическое с помощью водорода) дает гександиамин (или 1,6-диаминогексан), который наряду с адипиновой кислотой является одним из мономеров полиамида 6,6, более известного под названием нейлон. Как  $\alpha, \omega$ -дикарбоновые кислоты, соответствующие им динитрилы также трудно получить классическими методами. Основная возможность — это окислительное расщепление циклогексена, являющееся многоступенчатой реакцией, до сих пор еще трудно реализуемой.

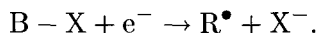
б) Галогенопроизводные

Галогенопроизводные занимают особое место в органической электрохимии. Подобные реакции характерны не только для электрохимии. Но она дает возможность провести многие реакции, некоторые из которых особенно интересны с точки зрения их механизма и являются объектом многочисленных публикаций.

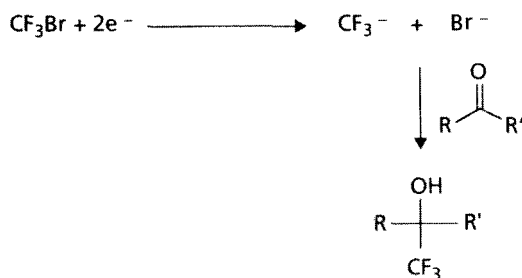
Прежде всего, среди рассматриваемых галогенов нет фтора, так как связь С – F является очень прочной. В алифатической серии только связи С – I и С – Br легко восстановимы, связь С – Cl обычно очень прочна (кроме таких соединений, как  $\text{CCl}_4$ ).

*Алифатические соединения и соединения, для которых анион-радикал не существует*

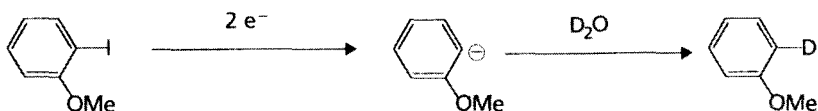
Восстановление алифатических галогенидов происходит в соответствии со схемой:



Это также случай соединений, для которых анион-радикал не может сформироваться. Это случай связи С – I — слабой и поэтому легко восстанавливаемой. Поскольку формирования анион-радикала нет, разрыв связи происходит одновременно с электронным переносом. Радикал формируется вблизи электрода, и затем почти всегда происходит второй перенос электрона, приводящий к образованию аниона, который затем при необходимости реагирует с находящимся в растворе электрофилом. Эта реакция используется, например, для получения перфтористых анионов, получить которые другими методами затруднительно. Они получаются по реакции:



Этот тип реакций также полезен для замещения производных бензола, относительно богатых электронами, например для дейтеризации:



*Случай, при котором анион-радикал существует*

Когда анион-радикал может существовать, ситуация может оказаться очень сложной, так как все зависит от его времени жизни. Действительно,



как мы видели в подпараграф, 13.2.1 в, галогенированный анион-радикал почти всегда теряет галоген, давая радикал и ион галогенида, как в случае бромбензофенона (см. ниже). Но образовавшийся радикал может эволюционировать многими различными способами в зависимости от химического состава, как это показано на рис. 13.19.

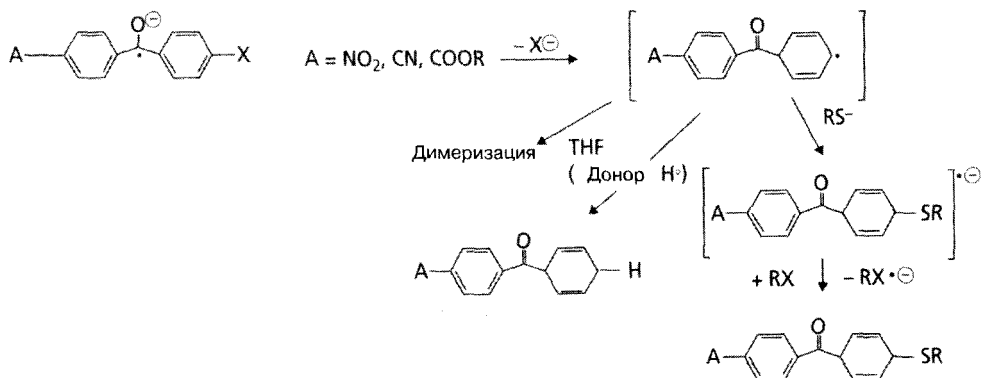


Рис. 13.19. Восстановление дважды замещенного радикала аниона бензофенона в зависимости от условий эксперимента

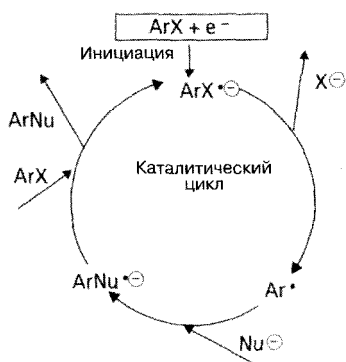
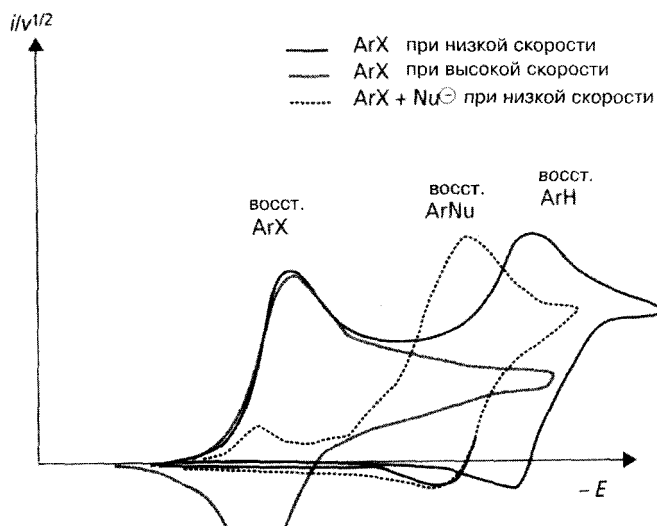


Рис. 13.20. Каталитический цикл на  $\epsilon$  электронах для восстановления галогенидов

Наиболее интересным случаем является тот, когда в среде находится такой нуклеофил, как  $\text{RS}^-$ . Такой нуклеофил способен воздействовать на радикал с образованием нового анион-радикала. Поскольку потенциал его восстановления более отрицателен, чем потенциал электрогенерированного анион-радикала, можно получить электрокаталитический цикл (рис. 13.20). Этот цикл показывает, что речь идет о катализе «путем добавления электронов». Электроны являются единственными участниками в таких каталитических системах. Представляет интерес циклическая вольтамперометрия систем этого типа (рис. 13.21). Вольтамперограммы приведены в соответствие условию положи-

тельности токов при восстановлении, причем ось потенциалов направлена в отрицательную сторону. При высокой скорости развертки формирование анион-радикала соединения  $\text{ArX}$  обратимо. При низкой скорости развертки в отсутствие нуклеофила анион-радикал разлагается до радикала, который в свою очередь восстанавливается до  $\text{Ar}^-$ , а затем до  $\text{ArH}$  следами воды в среде. Тогда наблюдается восстановление соединения  $\text{ArH}$ ,

образованного при более отрицательном потенциале, чем потенциал  $\text{AgX}$ . Наконец, в присутствии нуклеофила  $\text{AgX}$  расходуется в каталитическом цикле с малым числом электронов и наблюдается другая система  $\text{AgNu}$ , потенциал которой всегда выше потенциала  $\text{AgX}$  из-за притяжения со стороны галогена. Относительные значения потенциалов восстановления  $\text{AgH}$  и  $\text{AgNu}$  могут отличаться от приведенных на графике.



**Рис. 13.21.** Вольтамограмма (нормализованная по отношению к скорости развертки) каталитического восстановления галогеновых соединений в зависимости от скорости развертки

### в) Электрокатализ

Независимо от вышеприведенного случая одноэлектронного катализа, в электрохимии существует множество других возможностей катализа. Особенно это относится к восстановлению, так как электронный перенос между электродом и соединением является очень медленным (в электрохимическом смысле термина). Он станет быстрым при правильном выборе анион-радикала, который будет способен к быстрому электронному переносу. К тому же такие анион-радикалы должны быть устойчивыми в отсутствие субстрата. Существует множество примеров, наиболее известным из которых является нафталин (рис. 13.22), хотя многие другие пары молекула/анион-радикал могут выполнять эту роль.

**Пример.** Можно назвать перилен, антрацен, бензофенон и т. д.

Чтобы катализ был эффективным, предпочтительно, чтобы потенциал катализатора был ниже редокс-потенциала субстрата. Однако необя-

зательно, чтобы анион-радикал из субстрата после своего формирования вступал в очень быструю реакцию. Среди примеров трудных или невозможных «прямых» реакций в электрохимии, реализуемых, однако, с катализатором, можно назвать восстановление сульфонов или эпокси-дов (рис. 13.22).

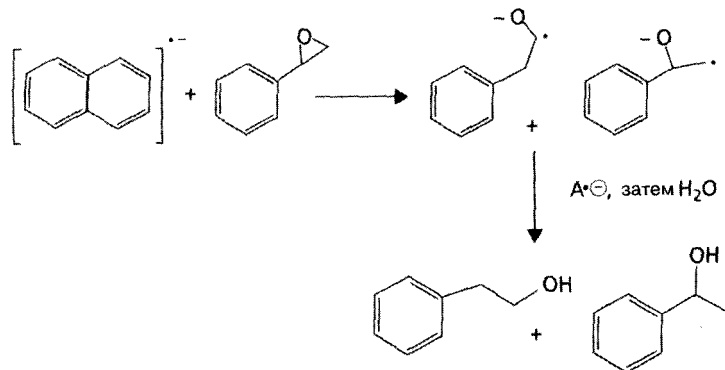
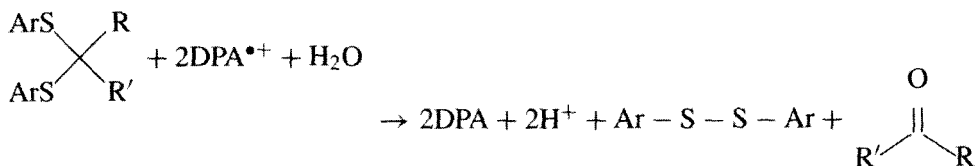


Рис. 13.22. Пример электрокатализа с использованием анион-радикала нафталина

Такие катализаторы используются также для ускорения некоторых реакций, например ранее рассмотренных реакций восстановления галогенидов. Использование катализаторов часто позволяет повысить КПД димеризации, поскольку восстановительная реакция происходит в гомогенной фазе (вдали от электрода), и радикал при малейшей возможности превращается в продукт восстановления.

При окислении электрокатализ применяется реже, так как устойчивые катион-радикалы немногочисленны. В качестве примера можно назвать реакцию расщепления тиацеталей в присутствии катион-радикала дифениламина. Этот процесс представляет, кроме того, очевидный синтетический интерес:



В заключение можно отметить, что, обладая многочисленными кажущимися преимуществами, органический электросинтез тем не менее имеет ограниченное поле применения из-за присущих ему недостатков: обязательного присутствия электролита, использования органического рас-

творителя, необходимости разделения продуктов. Он мало распространен из-за высокой стоимости и плохой экологичности, за исключением нескольких ограниченных примеров в тонкой химической технологии.

Тем не менее активно развивается использование органических пигментов в защите от коррозии, а также исследования электрохромных систем на базе редокс-процессов.

## Литература

- ANDRIEUX C. P., SAVEANT J. V. — «*Electrochemical reactions*», in *Investigation of rates and mechanisms of reactions*. vol. 6, 4/E, part 2, Claud F. Bernasconi Ed. J.Wiley and Sons, 1986.
- BARD A. J., FAULKNER L. R. — *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*. 2<sup>nd</sup> edd. Wiley, 2000, chap. 12.
- BEDIOUI F. — *Techniques de l'Ingenieur*. Traite Analyse et Caracterisauion, P2 127.
- SAVEANT J. M. — *Acc. Chem. Res.*, 13, 323, 1980; *ibid.*, 26, 455, 1993, et references incluses.
- TALLEC A. — *Electrochimie organique, Syntheses et Mecanismes*. Masson, 1985. L'actualite chimique — *Electrochimie organique*, n° 8-9, 1999.

## ГЛАВА 14

# НЕОРГАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ

В этой главе мы рассмотрим синтез неорганических веществ (как металлов, так и различных соединений) электрохимическими методами. Процесс электролиза как при анодном окислении, так и при катодном восстановлении состоит в навязывании несамопроизвольной реакции путем задания тока или напряжения. Неорганический электросинтез предпочитают другим химическим процессам, когда их невозможно реализовать (например, при получения фтора или очень электроположительных металлов), а также когда достигаемая чистота недостаточна. Такие окисляющие анионы, как гипохлорит, хлорат или перхлорат, или электроотрицательные элементы такие как галогены, также получают электролитическим путем — анодной реакцией.

Прежде всего, мы рассмотрим получение металлов: либо в водном растворе (медь, цинк, никель, марганец), либо в высокотемпературной среде (алюминий, натрий, литий, магний). Затем мы изучим очистку металлов электролитическим рафинированием и их защиту от коррозии (например, электролитическим никелированием). И наконец, будет рассмотрено получение неметаллов и, в частности, процессы получения хлора и щелочи, производство гипохлорита натрия, электролиз воды, а также получение фтора и перманганата калия.

### 14.1. Получение металлов

#### 14.1.1. Из водного раствора

##### *а) Медь*

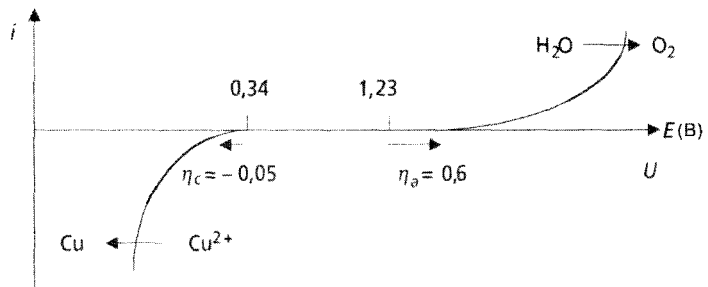
Медь является металлом, используемым человеком много тысячелетий. Это один из самых давно известных металлов, так как существует в виде самородков (как золото или серебро). Ее металлургия предшествует металлургии бронзы.

Используется она чистой или в форме сплавов: латунь (сплав медь–цинк); бронза (сплав медь–олово), медноникелевые, медноалюминиевые, меднохромистые и др. Медь и ее сплавы использовались прежде всего из-за их сопротивления коррозии и ковкости (оружие, инструменты, винты,

кровли и др.), но также и для золотистой расцветки (украшения). В наши дни медь и ее сплавы также используются очень широко благодаря их высокой электропроводности (получение, трансформация, передача и использование электроэнергии). В 2003 г. суммарная потребность в меди во Франции составляла 707 000 тонн (источник FEDEM<sup>1</sup>).

Большая часть меди производится химическим путем. Однако металлы часто должны быть подвергнуты электролитическому рафинированию, называемому рафинированием с растворимым анодом (см. подпараграф 14.2.1, а). Однако достаточно богатые медью руды (процентное содержание > 2 %) обрабатываются напрямую электролизом. Это производство с нерастворимым анодом покрывает 10 % полного производства меди.

Рис. 14.1. Электролиз раствора после обжига и выщелачивания руды для осаждения металлической меди

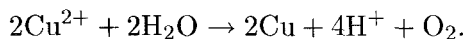


При сернистых минералах после этапа обжига и кислотного выщелачивания, т. е. растворения руды в серной кислоте концентрацией 1 моль/л, кислотный раствор подвергается электролизу при 40–60 °С с добавлением желатина (для улучшения качества осадка, так как он становится более однородным) с анодами из сплава свинец–серебро (покрытых оксидом свинца) и алюминиевыми или титановыми катодами.

На аноде происходит процесс окисления воды до кислорода (анод должен быть коррозионностойким в среде серной кислоты; используется также покрытый благородными металлами титан).

На катоде происходит восстановление ионов меди (II) до металлической меди. Эти электроды периодически извлекаются из электролитической ванны для «обдирки», т. е. для извлечения металла (чистота > 99,5 %).

Итоговое уравнение можно записать в виде:



Условия производства приведены в табл. 14.1.

<sup>1</sup>Федерация руд, промышленных минералов и металлов.  
<http://www.mineraux-et-metaux.org/metaux/cuivre.php>

Таблица 14.1. Условия электролитического рафинирования меди (согласно Actualite Chimique № 1, Janv.-Fev. 1992)

Термодинамическое напряжение	0,90 В
Анодное перенапряжение	0,60 В
Катодное перенапряжение	0,05 В
Омическое падение напряжения (электролит)	0,40 В
Омическое падение напряжения (электроды)	0,50 В
Полная разность потенциалов	2,45 В (1,8-2,5 В)
Плотность тока	1,3 А/дм <sup>2</sup>
Потребление энергии	2-2,5 кВт · ч/кг
Выход по току	0,80-0,96

б) Цинк

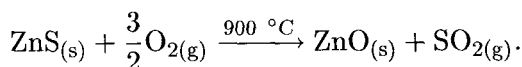
Металлический цинк широко используется в строительстве (стойкость против атмосферной коррозии), особенно для крыш, водоотливов, аксессуаров ливневых водостоков. Действительно, металл становится инертным благодаря малорастворимому слою, образуемому на поверхности цинка. Цинк используется также как протекторный анод для защиты корпусов судов или цистерн и как анод в источниках тока. Для защиты стали используется около 50 % производимого цинка (электрохимическим осаждением, см. подпараграф 14.2.2, погружением в расплавленный цинк или другими способами). Потребность в цинке во Франции в 2003 г. составляла 386 000 тонн (источник FEDEM).

Земная кора содержит 80 г цинка на тонну. Основной рудой является цинковая обманка (ZnS) с породой кальцита (CaCO<sub>3</sub>) и доломита (MgCO<sub>3</sub>). Цинк часто встречается вместе с другими металлами (особенно со свинцом), а процентное содержание цинка в руде составляет от 4 до 20 %. После обогащения и обжига руды (превращения в оксид и сульфат цинка) возможны два типа металлургических процессов:

- гидрометаллургия (90 % продукции);
- пирометаллургия.

Первый способ более прост в реализации и составляет 90 % полного производства металла. Как и для меди, электрохимический этап состоит в электролизе с нерастворимыми анодами. Производится цинк чистотой 99,995 %.

Сернистая руда проходит прежде всего стадию обжига и таким образом превращается в оксид или сульфат, чему соответствует следующее уравнение:



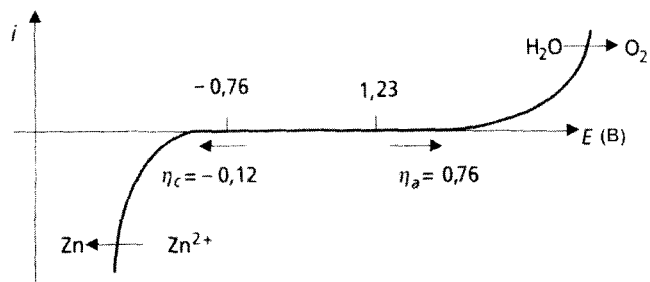
Полученный диоксид серы переводят в серную кислоту.

Ионы металла затем переводят в водный раствор действием кислоты (применяется серная кислота концентрацией около 2 моль/л при 60 °С, длительность процесса от 1 до 3 часов). Некоторые оксиды или сульфаты (оксиды кремния и свинца), а также некоторые драгоценные металлы, такие как золото или серебро, нерастворимы и удаляются фильтрацией. Все легко восстанавливаемые металлические катионы (медь, кадмий, никель, кобальт и др.) должны быть удалены. В противном случае они перейдут на катод при электролизе. Таким образом осаждаются все гидроксиды, менее растворимые, чем гидроксид цинка. За этим следует этап осаждения ионов железа Fe (II) и Fe (III) путем восстановления цинковым порошком, который позволяет осажать более слабые восстановители, чем цинк (особенно медь), в металлической форме (цементацией). Раствор, содержащий от 10 до 25 % цинка, является кислым (серная кислота 1,8 моль/л). Состав 1 литра раствора приблизительно следующий:

- 2 моля  $Zn^{2+}$ ;
- 0,09 моля  $Mn^{2+}$ ;
- 0,008 моля  $Cu^{2+}$ ;
- 0,005 моля  $Cd^{2+}$ ;
- $10^{-4}$  моля  $Co^{2+}$ ;
- $10^{-4}$  моля  $Ni^{2+}$ .

Этот раствор подвергают электролизу с алюминиевыми катодами и анодами свинец - диоксид свинца<sup>2</sup>. Катоды покрываются цинком и периодически извлекаются из ванны для их «очистки» (скалывание металлического цинка).

Рис. 14.2. Вольт-амперные кривые процесса получения цинка электролизом



Полная реакция при электролизе имеет вид:

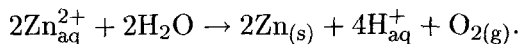


Таблица 14.2 дает представление о вольт-амперных кривых данного процесса.

<sup>2</sup>Выбор алюминия связан в основном с тем, что он не образует сплавов с цинком и имеет достаточное перенапряжение выделения водорода. Свинец как материал анода обусловлен присутствием серной кислоты, с которой он образует нерастворимый сульфат.



Таблица 14.2. Условия проведения операций в промышленной электролитической ванне получения металлического цинка (источник *Actualite Chimique* № 1, janv.-fev. 1992)

Термодинамическое напряжение	2,00 В
Анодное перенапряжение	0,76 В
Катодное перенапряжение	0,12 В
Падение напряжения (электролит)	0,50 В
Падение напряжения (электрод)	0,25 В
Полная разность потенциалов	3,2–3,7 В
Плотность тока	4,7 А/дм <sup>2</sup>
Потребление энергии	2,95–3,5 кВт · час/кг
Выход по току	0,9

Электролиз производится в цементных ваннах, покрытых ПВХ (поливинилхлоридом). Температура поддерживается на уровне 30–40 °С (при слишком высокой температуре снижается перенапряжение выделения водорода, в результате чего снижается выход по току). Электролит состоит из очищенного раствора сернокислого цинка с содержанием от 125 до 170 г/л, выщелоченного серной кислотой с концентрацией 150–190 г/л. Напряжение поддерживается между 3,2 и 3,7 В, плотность тока составляет от 400 до 700 А/м<sup>2</sup>. Общий ток может достигать 115 000 А. Ванны могут содержать 86 катодов площадью 1,6 м<sup>2</sup> и производить до 3 тонн продукта в день.

Получается очень чистый цинк (99,995 %). Основной примесью является свинец. Последующего рафинирования не требуется.

#### в) Никель

Никель — металл серебристого цвета с высокими теплопроводностью и электропроводностью. Он очень устойчив против коррозии на воздухе и в воде, и поэтому используется как антикоррозионное покрытие для металлических деталей (см. ниже). Он является ферромагнетиком, при некоторых условиях самовоспламеняется (никель Ренея), электроположителен ( $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,24 \text{ В}$ ) и растворим в разбавленных кислотах. В концентрированной азотной кислоте пассивируется.

В земной коре никель часто встречается в связанном виде вместе с железом, медью, хромом и кобальтом. Существуют сульфидные и оксидные руды. Первые содержат от 0,7 до 3 % никеля вместе с железом и/или медью. На них основано 65 % производства металла. Оксидные руды (35 % от общего производства) — это в основном кремниевые руды, содержащие менее 3 % никеля, а также кобальт.

Никель используется при обработке поверхности и входит в состав многих сплавов (нержавеющие стали, чугуны и стали, специальные сплавы), а также монет (2 и 1 евро, а также 10, 20 и 50 центов).

Обработка поверхности производится никелированием (химическим или электрохимическим). Сталь покрывают слоем никеля толщиной 20–30 мкм, поверх которого наносят слой хрома (0,2–0,3 мкм). Называемые хромированными детали в действительности являются в основном никелированными. Никель в нержавеющей сталях повышает механические свойства сплава. Сплав никель – хром используется в некоторых зубных протезах. Никель используется также в некоторых типах аккумуляторов (Ni – Cd). Потребность Франции в никеле в 2003 г. составила 54 800 тонн (источник FEDEM).

Оксидные руды подвергаются восстановлению. Прежде всего осуществляется сушка, добавление угля (восстановитель) и обжиг при 1000 °С. Это — восстановление в твердом состоянии. Затем руда подвергается восстановлению в жидкой фазе. Полученный металл называется ферроникелем первой плавки. Из тонны руды получается 110 кг этого металла, содержащего 22–26 % никеля. Затем ферроникель очищается:

- либо для получения более чистого ферроникеля (удалением таких включений, как углерод, сера, кремний и др.);
- либо для получения смесей (сернистого никеля, содержащего 75 % Ni и 25 % серы), которые и предназначены для производства металлического никеля.

Смеси очищают гидрометаллургическими методами. Прежде всего, их дробят и растворяют в растворе хлорного железа. Сера при этом удаляется, а ионы металлов ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и др.) переходят в раствор.

Включения, т. е. катионы других металлов, удаляют:

- последовательным извлечением органическими растворителями ( $\text{Fe}^{3+}$  трибутилфосфатом,  $\text{Co}^{3+}$  триизооктиламино);
- на синтетической ионообменной смоле или активированном угле ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ );
- избирательным электролизом ( $\text{Pb}^{2+}$ ).

Очищенный таким образом раствор, содержащий ионы никеля (II), подвергается электролизу с растворимым анодом. Металл выделяется на никелевом катоде. Он получается чистотой 99,97 %.

**Примечание.** В случае сульфидных руд они обжигаются на воздухе, образуя оксид никеля  $\text{NiO}$ , последующие этапы те же, что описаны выше.

### г) Марганец, диоксид марганца

Это наиболее электроотрицательный металл ( $E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,17 \text{ В}$ ), получаемый электролизом водного раствора. Проводится электролиз раствора, содержащего сульфат марганца и сульфат аммония.

На аноде (Pb – Ag) происходит окисление воды. Можно добавить диоксид серы, чтобы предотвратить образование  $MnO_2$ .

На катоде (нержавеющая сталь или титан) происходит восстановление сульфата марганца (II) при наличии сульфата аммония.

**Примечание.** Использование пирометаллургии (кремне- или алюмотермии) для производства металлического марганца встречается очень редко.

Марганцевые руды в черной металлургии используются непосредственно для производства огнеупорных материалов или катодов гальванических элементов ( $MnO_2$ ). Для производства ферромарганца руды могут подвергаться восстановлению.

Марганец как раскислитель или как обессеривающее средство, используется при очистке чугуна. Он входит в состав многих сплавов: нержавеющих сталей, сплавов с алюминием (это усиливает сопротивляемость коррозии), с медью (действует как раскислитель и улучшает механические свойства). Существует также фунгицид, который сочетает металл и этиленбисдитиокарбамат.

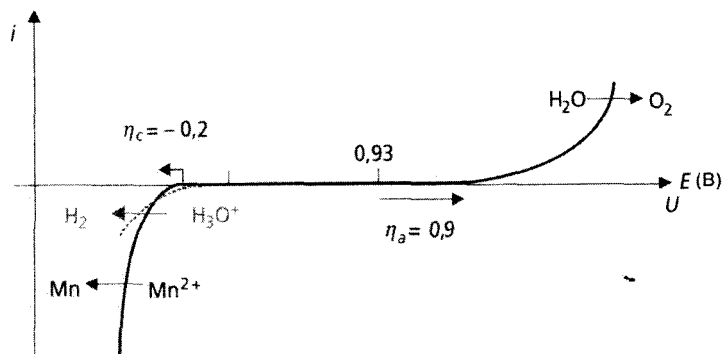


Рис. 14.3. Вольт-амперная характеристика электролиза раствора сульфата марганца

Что касается диоксида марганца, то он производится электролизом раствора сернокислого марганца (II) в присутствии серной кислоты при 90–100 °С. На аноде (графитовом, или Pb/PbO<sub>2</sub>, или титановом) ионы марганца (II) окисляются до  $MnO_2$ , на катоде происходит восстановление воды до водорода. Полученный оксид используется как катодный материал в гальванических элементах Лекланше, в щелочных или литиевых батареях. Он повышает электрическую проводимость и играет также роль деполаризатора (более сильный окислитель, чем  $H^+$ , он устраняет электролиз воды и образование водорода, который затем поляризовал бы батарею и приводил бы к выходу ее из строя).

### 14.1.2. Сильно электроотрицательные элементы: получение из расплавленной соли или пирометаллургически

Щелочные, щелочно-земельные элементы, алюминий, имея весьма отрицательные потенциалы, не могут быть получены электролизом в водной среде. Они нестабильны в воде (табл. 14.3)<sup>3</sup>.

**Таблица 14.3.** Стандартные потенциалы некоторых электроположительных металлов в воде

Пара	$E^0$ , В/стандартный водородный потенциал
H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub>	0,00
O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	1,23
Al <sup>3+</sup> /Al	-1,66
Na <sup>+</sup> /Na	-2,71
Li <sup>+</sup> /Li	-3,03
Mn <sup>2+</sup> /Mg	-2,37

#### а) Алюминий

##### Получение алюминия

Это широко используемый металл (полная потребность во Франции в 2003 г. составила 1 256 000 тонн, источник FEDEM), а его производство идет по следующей схеме:

- добыча руд, бокситов (1-й этап);
- обработка бокситов по методу Байера<sup>4</sup>, т. е. приготовление глинозема (2-й этап);
- восстановление глинозема по методу Халла<sup>5</sup>-Эруля<sup>6</sup> (3-й этап).

Существует несколько очень важных альтернативных методов, к которым мы вернемся в конце параграфа. Прежде всего мы рассмотрим три вышеназванных этапа.

*Этапы 1-2.* Обработанные по методу Байера бокситы содержат гидратированный алюминий (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O или Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O, 45-60 %), оксид железа (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3-25 %), оксид титана (TiO<sub>2</sub>, 2-4 %) и оксид кремния (SiO<sub>2</sub>, 4-9 %).

<sup>3</sup>В оригинальном тексте авторы называют эти металлы электроположительными, имея в виду смысл, предаваемый этой величине в общей химии. — *Прим. ред.*

<sup>4</sup>К. J. Bayer (1847-1904) — австрийский химик. Патенты: 1888 г (Великобритания), 1889 г. (Германия). Первая промышленная установка в 1893 г.

<sup>5</sup>С. M. Hall (1863-1914) — американский химик. Патент получен в 1893 г.

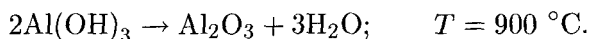
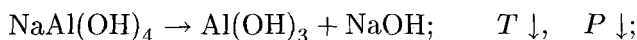
<sup>6</sup>P. Heroult (1863-1914) — французский физик. Патент получен в 1886 г.

Прежде всего, руда измельчается, затем обрабатывается едким натром (каустической содой) при  $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 32\text{ бар}$ , 200–250 г/л в  $\text{Na}_2\text{O}$ . Нерастворимые оксиды ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) выпадают в осадок.

Они фильтруются и отделяются. Кислотный оксид  $\text{SiO}_2$  растворяется и дает силикаты, приводя к потере глинозема (поэтому руды должны быть бедны по кремнию: содержание  $< 10\%$ ). Полученный раствор имеет очень высокую концентрацию алюмината натрия. Его охлаждают (до 55–70  $^\circ\text{C}$ ) и смешивают с кристаллами гидрата (который играет роль зародышеобразователя). Глинозем осаждается в форме тригидрата.

Производится этап фильтрации для возврата гидрата, который промывается, сушится, затем отжигается при 900–1000  $^\circ\text{C}$  (таким путем удаляется вода). Таким образом производится глинозем.

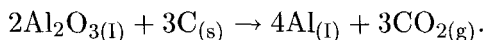
Можно резюмировать вышеизложенное следующим образом:



*Этап 3.* Метод Халла–Эруля позволяет вести электролиз глинозема до получения алюминия в огнеупорной среде. Основой «расплавленной соли» является криолит ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ). Температура поддерживается на уровне 940–980  $^\circ\text{C}$ . Именно благодаря эвтектической смеси  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  температура плавления таких составов понижается. Действительно, смесь 59 %  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  ( $T_{\text{пл}} \approx 1010\text{ }^\circ\text{C}$ ), 23 %  $\text{CaF}_2$  ( $T_{\text{пл}} = 1360\text{ }^\circ\text{C}$ ), 18 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $T_{\text{пл}} = 2040\text{ }^\circ\text{C}$ ) полностью расплавляется при 868  $^\circ\text{C}$ .

В промышленности подвергаемые электролизу смеси имеют следующий состав:  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  ( $\approx 60\text{--}80\%$ );  $\text{CaF}_2$  (1–2 %);  $\text{AlF}_3$ ; (5–15 %);  $\text{MgF}_2$  (0–5 %);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3–8 %);  $\text{LiF}$  (0–5 %).

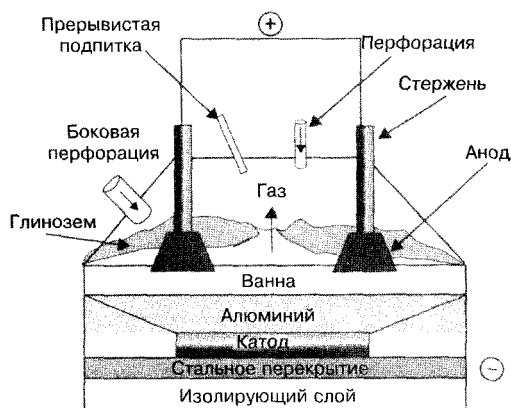
При электролизе имеет место реакция:



На аноде (расходуемом графитовом) происходит окисление углерода в соответствии со сложным процессом (свободных ионов  $\text{O}^{2-}$  в растворе нет) до его диоксида. Однако имеется и оксид углерода (вследствие равновесия Будуара и побочного восстановления  $\text{CO}_2$  алюминием, который диффундировал от катода к аноду). «Анодный эффект» приводит к сильному повышению разности потенциалов на гальванической ванне (от 4 до 30 В) при слишком низкой концентрации глинозема ( $< 1,5\%$ ). В этом случае говорят, что анод заполяризовался. Это явление иногда сопровождается электрической дугой между электролитом и анодом, сильным газовыделением (оксид углерода и фторуглеродные соединения). Перед наступлением порога этого явления необходимо восстановить питание ванны глиноземом (табл. 14.4).

Аноды требуют внимания к методам их изготовления. Должны быть минимизированы удельное сопротивление (до  $5 \cdot 10^{-3}$  Ом · см), а также доля загрязняющих примесей (шлаки, сера, металлы). Они должны выдерживать повышенные токи (между 60 и 130 А · дм<sup>2</sup>) и иметь механические свойства, позволяющие выдерживать термические удары. Существует два типа анодов: предварительно обжигаемые и «самообжигающиеся».

**Рис. 14.4.** Схема электролизной ванны с предварительно обожженными электродами для получения алюминия



Предварительно обжигаемые аноды состоят из смеси (пасты) кокса и угля. Смесь нагревается и смешивается со смолой при 160 °С и помещается в форму под давлением. Затем аноды обжигаются при 1100 °С в течение 2 дней для коксования угля, понижая его склонность к реакции (рис. 14.4).

«Самообжигающиеся аноды» или аноды Зедерберга являются «непрерывными» анодами. Перемешанная и охлажденная сырая паста загружается непосредственно в электролизную ванну в металлические кожухи. Джоулевым теплом (от питающей ванну тока) и термическими условиями в ванне обеспечивается обжиг. Обожженный электрод расходует в ходе электролиза. Затем вновь добавляется сырая паста. Достоинством таких анодов является их более высокая экономичность (не нужно помещать в форму, предварительно обжигать), но их удельное сопротивление на 30 % выше, и поэтому требуется повышенное количество электроэнергии.

На катоде глинозем восстанавливается до алюминия. Катодные угольные блоки постоянно покрыты жидким алюминием, поэтому их чистота не имеет большого значения (могут использоваться антрацит, графит или металлургический кокс). В действительности катодом является жидкий алюминий.

Следует сделать несколько замечаний относительно стоимости и энергопотребления. Напряжение на серии ванн (250 ванн с разностью потенциалов 4 В каждая) составляет около 1000 В при токе порядка 300 000 А.

В среднем на тонну произведенного алюминия требуется от 13 до 15 МВт·час энергии. Следует также подчеркнуть проблему выбросов в окружающую среду, особенно фтористого водорода (результат гидролиза фтористых соединений ванны с расплавленными солями при контакте с влажным воздухом). Он либо выделяется в виде газа, либо адсорбируется на глиноземной пыли. Газ и пыль не выбрасываются наружу, но остаются в ванне, а затем отсасываются, для того чтобы фтористый водород реагировал с глиноземом, давая трехфтористый алюминий, который подпитывал бы расплав.

**Таблица 14.4.** Операционные условия электролизной ванны для получения алюминия (источник *Actualite Chimique* № 1, Janv.-Fev. 1992)

Термодинамическое напряжение	1,19 В
Анодное перенапряжение	0,48 В
Катодное перенапряжение	0,05 В
Падение напряжения (электролит)	1,42 В
Падение напряжения (электроды)	1,17 В
Полная разность потенциалов	4,31 В
Энергопотребление	6,5–14,5 кВт/кг
Выход по току	0,90–0,95

#### Применение алюминия

Это металл невысокой плотности ( $2,7 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$  при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) с хорошей теплопроводностью ( $236 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$  по сравнению с  $52$  у стали и  $390$  у меди) и электропроводностью ( $370,4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ). Он устойчив против коррозии и образует с другими металлами легкие и устойчивые против коррозии сплавы. Наиболее известные из них: дуралюмин (Al-Cu-Mn), цикрал (Al-Zn-Mg-Cu), алпакс (Al-Si).

Многочисленны сферы применения алюминия: транспорт (автомобили, авиация, железнодорожные вагоны и т. д.), конструкции, тара, передача и распределение электроэнергии.

Электролиза расплавов требует и получения ряда других металлов — щелочных и щелочно-земельных.

#### б) Натрий

##### Производство

Наиболее используемый щелочной металл получается электролизом расплава очищенного хлористого натрия.

Рафинирование извлеченной из моря или из шахт соли осуществляется в несколько этапов: растворение кристаллов в воде, получение рассола концентрацией около  $300 \text{ г/л}$ ; осаждение гидроксида магния добавлением

соды; удаление сульфатных ионов добавлением хлористого бария; концентрация рассола, осаждение  $\text{NaCl}_{(s)}$  и, наконец, отжим и сушка.

Полученная таким образом рафинированная соль подвергается электролизу в электролизере типа Даунса (рис. 14.5) при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Состав расплава: 46 %  $\text{BaCl}_2$ , 26 %  $\text{CaCl}_2$ , 28 %  $\text{NaCl}$ . Эта смесь близка к эвтектической смеси с точкой плавления  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . Электролизу подвергаются только хлористые натрий и кальций (табл. 14.5).

На графитовом аноде хлорид-ионы окисляются до молекул хлора. Однако наличие воды или ионов  $\text{O}^{2-}$  может вызывать такие побочные реакции, как окисление самого анода (с образованием оксида или диоксида углерода). Получаемый хлор используется после нескольких операций (фильтрация, промывка, сушка, сжижение).

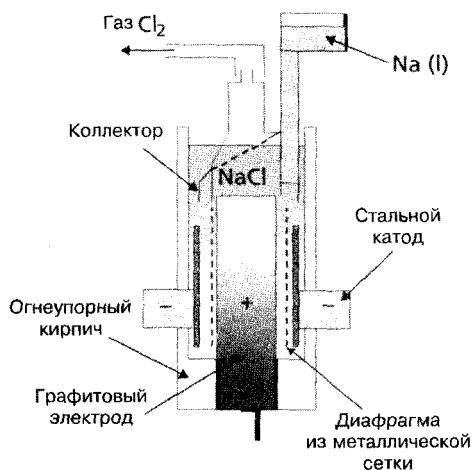


Рис. 14.5. Схема электролизера Даунса для получения натрия

Таблица 14.5. Условия проведения процесса в электролизере для получения натрия (источник *Actualite Chimique* № 1, Janv.-Fev. 1992)

Термодинамическое напряжение	3,45 В
Полная разность потенциалов	7 В
Плотность тока	$100\text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$
Энергопотребление	$10\text{ кВт} \cdot \text{час/кг}$
Выход по току	0,80–0,90

На стальном или медном катоде ионы натрия восстанавливаются до металлического натрия. Будучи жидким и менее плотным, чем расплав,  $\text{Na(I)}$  всплывает, причем регулярно берутся пробы для анализа. Как отмечалось выше, электролизу подвергается также хлористый кальций, но образуемый на катоде кальций опускается на дно ванны (он плотнее, чем расплав).

Анодное и катодное пространства разделены диафрагмой (металлическая сетка), которая препятствует реакции между натрием и хлором (рис. 14.5).

Полученный натрий содержит такие нерастворимые включения, как кальций, оксиды и хлориды, захваченные натрием. Они удаляются филь-



трацией<sup>7</sup>. Некоторые прикладные задачи требуют повышения концентрации кальция (в атомных реакторах, в натрий-хлоридных источниках тока).

#### Использование

Натрий является сильным восстановителем ( $E_{(\text{Na}^+/\text{Na})}^\circ = -2,71 \text{ В}$ ).

В прошлом он использовался для производства тетраэтилсвинца, предназначенного в качестве добавки в бензин для повышения октанового числа.

Он широко применяется в «тонкой химии»:

- при получении трифенилфосфина (используется в синтезе витамина А<sub>2</sub> по реакции Виттига);
- в форме алкоголятов и других соединений в органическом синтезе (медикаменты, красители, парфюмерия, моющие средства и др.);
- в форме боргидрида натрия (сильный восстановитель);
- для производства азидов натрия, которые содержат автомобильные подушки безопасности (при ударе и повышении температуры азид натрия  $\text{NaN}_3$  разлагается на азот и натрий).

Натрию присуща очень высокая теплопроводность при температуре окружающей среды (134 Вт/м · К по сравнению с 71 у лития и 96 у калия). Он используется как теплоноситель на атомных электростанциях (типа Феникс или Суперфеникс).

#### в) Литий

##### Получение

Углекислый литий извлекается из руд (особенно ферромагнетитовых), в которых содержание лития находится в пределах от 1,4 до 4,2 %. Карбонат после очистки переводят в хлорид, расплав которого подвергается электролизу.

Процесс проводят в два этапа.

*Этап 1.* Очистка углекислого лития, которая необходима для удаления ненужных включений (кальций, магний, натрий, сульфат). При добавлении диоксида углерода к взвеси углекислого лития осаждается  $\text{NaHCO}_3$ . Затем следует фильтрация, нагрев до 90 °С, что приводит к термическому разложению и осаждению лития в форме карбоната лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Очищенные таким образом кристаллы помещаются в соляную кислоту. Полученный хлористый литий  $\text{LiCl}$  отжигается и сушится<sup>8</sup>.

<sup>7</sup>Только кальций реально не удаляется полностью из очищенного натрия.

<sup>8</sup>Этап сушки непосредственно перед электролизом часто необходим, поскольку эта соль очень гигроскопична.

*Этап 2.* Используется электролиз того же типа, что и для получения натрия (табл. 14.6). Производится электролиз расплава, имеющего состав: 50 % LiCl – 50 % KCl. Эта смесь близка к эвтектической с точкой плавления 360 °С. Рабочая температура ниже по сравнению с температурой расплавленного LiCl ( $T_{пл} = 614$  °С). Смесь к тому же вызывает меньшую коррозию, чем расплав LiCl. Электролизеры подобны используемым для получения натрия: угольные аноды и стальные катоды. Анодное и катодное пространства разделены стальной диафрагмой. Литий и хлор собираются в верхней части электролизера. Чистота лития близка к 99 %.

**Таблица 14.6.** Условия эксплуатации электролизера для получения лития (источник *Actualite Chimique* № 1, Janv.-Fev. 1992)

Термодинамическое напряжение	3,6 В
Полная разность потенциалов	6,8 В
Ток	14 200 А
Энергопотребление	около 36 кВт · час/кг
Выход по току	0,8

### *Использование*

Литий имеет наиболее отрицательный потенциал ( $E_{(Li^+/Li)}^{\circ} = -3,03$  В). Его можно использовать там же, где и натрий, однако он используется меньше из-за более высокой стоимости. Литий применяется для изготовления бутиллития (реакцией хлористого бутила с дисперсным литием в углеводороде), который, в частности, используется как инициатор анионной полимеризации (бутадиен, изопрен и др.).

Литий входит в состав сплавов с алюминием, так как снижает плотность и повышает твердость. Его используют в гальванических элементах (благодаря его минимальной плотности среди восстановителей). В сплавах с алюминием, бором, магнием является материалом анодного типа. Литиевые батареи могут использоваться в диапазоне температур около 120 °С (точнее от –50 до +70 °С). У них очень низкий уровень саморазряда и очень большая удельная энергия (от 70 до 160 Вт · ч/кг). Использование литиевых батарей в настоящее время общепринято для мобильных телефонов.

### *г) Магний*

#### *Получение*

Ионы магния, полученные из рассолов или морской воды, в щелочной среде осаждаются в виде гидроксида. Осадок фильтруют и переводят в гидратированный хлорид магния добавлением соляной кислоты, затем обезвоживают.

Обезвоженный хлористый магний служит исходным материалом (он содержит меньше 1 % воды). Излишек воды удаляют выпариванием при загрузке ванны или электролизом.

Электролиз обезвоженного хлористого магния производится в интервале температур между 700 и 800 °С. Расплав имеет состав:  $MgCl_2$  (20–30 %);  $NaCl$  (50–60 %);  $CaCl_2$  (около 15 %).

На графитовых анодах выделяется хлор, а на стальных катодах — магний. Оба продукта собираются в верхней части ванны (типа Доу, табл. 14.7).

Таблица 14.7. Условия эксплуатации электролизера для получения магния (ванна Dow Chemical Company)

Термодинамическое напряжение	2,5 В
Полная разность потенциалов	6–7 В
Анодная плотность тока	от 500 до 1000 $A \cdot dm^{-2}$
Катодная плотность тока	100 $A \cdot dm^{-2}$
Энергопотребление	от 17 до 20 кВт · час/кг
Выход по току	0,75–0,80 (в зависимости от содержания $MgCl_2$ в воде)

### Использование

Магний используется в виде сплава с алюминием, а также для удаления серы из стали. В химии он служит для приготовления магнийорганических соединений. Он используется в пирометаллургии для восстановления методом магнитотермии (получение циркония, титана, урана и др.). Магний применяется на транспорте (авиация, автомобили, железнодорожный транспорт), может использоваться как анод-протектор или в гальванических элементах.

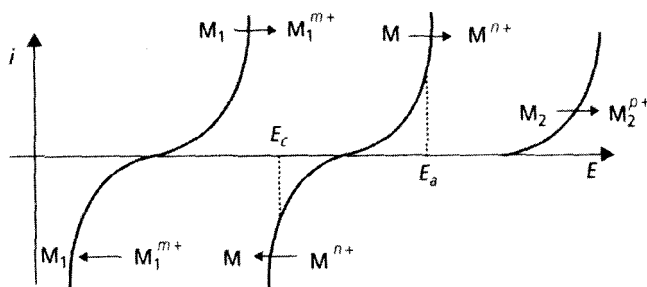
## 14.2. Электролитическое рафинирование металлов, защита от коррозии

### 14.2.1. Электролитическое рафинирование: электрометаллургический метод с растворимым анодом

Для рафинирования в водных растворах пригодны металлы, растворяющиеся на аноде и осаждаемые на катоде из водных растворов. К ним относятся медь, серебро, цинк, марганец, никель, золото, свинец. Трудно окисляемые металлические включения (т. е. более благородные, чем рафинируемый металл) остаются в анодном шламе, а менее благородные

включения растворяются, но условия подбирают так, чтобы они не выделялись на катоде.

Рис. 14.6. Электролитическое рафинирование меди: кривые  $i = f(E)$ ;  $M_1 = Ni$ ;  $M = Cu$ ;  $M_2 = Ag$



#### а) Рафинирование меди

Отливка из черновой меди используется как анод с приложенным к нему потенциалом  $E_a$  (рис. 14.6). Более благородные, чем медь, металлические примеси — серебро, золото, платина не окисляются и выпадают на дно ванны, тогда как вся медь анодно растворяется. Напротив, менее благородные примеси, такие как никель, магний и железо, окисляются и переходят в раствор. Для того чтобы на катоде осадить чистую медь, нужно не допустить выделения там этих примесей. Это возможно при очень низкой разности потенциалов катод — анод ( $E_a - E_c \approx 0,1$  В).

Необходимо также соответствующим образом выбрать электролит для того, чтобы растворенные примеси образовывали малорастворимые соединения (так удаляют висмут, сурьму, мышьяк). В случае меди применяется раствор, содержащий серную кислоту (180–200 г/л) и сернокислую медь (40–45 г/л).

#### б) Рафинирование алюминия

Электролизом получают алюминий чистотой от 99,4 до 99,9 %. Однако в некоторых прикладных задачах (изготовление электрических конденсаторов) его необходимо рафинировать. Существуют два способа: электролиз с растворимым анодом или дробная кристаллизация. Мы кратко остановимся на первом способе (рис. 14.7).

Электролитическое осаждение алюминия производится из расплава при температуре выше  $660^\circ\text{C}$ . Электролит и два жидких электрода (алюминий с примесями и рафинированный алюминий) образуют три наложенных один на другой горизонтальных слоя. Затем нужно уточнить условия работы таким образом, чтобы плотность электролита была промежуточной между плотностями двух электродов.

Температура фиксируется на уровне  $720^\circ\text{C}$ , следовательно, катод из чистого алюминия находится сверху электролита. Действительно, при этой

температуре плотность чистого алюминия составляет  $2,4 \text{ г/см}^3$ , а плотность электролита из  $\text{BaCl}_2$  (60 %)– $\text{NaF}$  (24 %)– $\text{AlF}_3$  (6 %)  $2,7 \text{ г/см}^3$ . Из трех материалов анод должен быть, напротив, самым плотным. Используется сплав  $\text{Al}$  (67 %)– $\text{Cu}$  (33 %), который плавится при  $548 \text{ }^\circ\text{C}$  и плотность которого составляет  $3,2 \text{ г/см}^3$  при  $720 \text{ }^\circ\text{C}$ . Катодный алюминий получается чистотой 99,99 % (по массе). Процесс рафинирования в данном случае состоит в переходе металла с анода, содержащего примеси, на чистый катод.

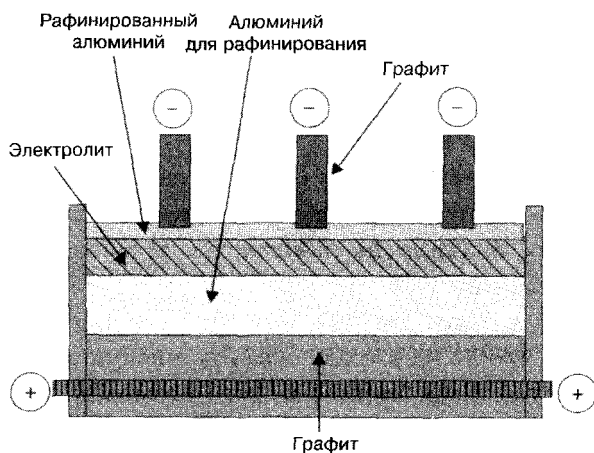


Рис. 14.7. Схема электролизера для рафинирования алюминия

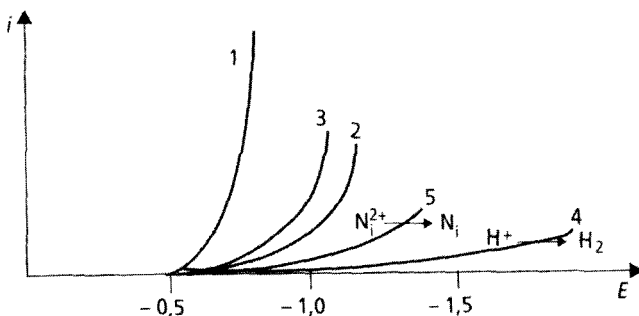
### 14.2.2. Пример защиты от коррозии: электролитическое никелирование

Электроосаждение никеля априори не может происходить без параллельного процесса выделения водорода. Действительно, стандартный потенциал пары  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$  составляет  $-0,25 \text{ В}$ , что ниже, чем у пары  $\text{H}^+/\text{H}_2$  (при  $\text{pH} = 0$ ). Таким образом, следует избавиться от выделения водорода, которое приводит к удорожанию процесса с точки зрения энергозатрат и ухудшает качество осадка. Для этого определяющую роль играет  $\text{pH}$  электролита, а также температура. Можно заметить, что восстановление воды до водорода происходит при тем меньшем потенциале, чем выше  $\text{pH}$ . Но, с другой стороны, нельзя превзойти значение  $\text{pH}$  около 6, чтобы избежать осаждения гидроксида никеля (II), который выделяется тогда вместе с металлом (рис. 14.8).

На аноде наблюдается газовыделение, соответствующее окислению воды до кислорода.

Этот метод позволяет получать никель чистотой 99,99 %. Он позволяет также осаждать металлический защитный слой (никелирование).

**Примечание.** Никелирование можно производить также химическим путем. Никелевое покрытие на защищаемых деталях образуется в ванне с ионами никеля (II) и восстановителем (гипофосфит натрия, боргидрид натрия). Температура близка к 90–100 °С, pH около 4,5.



**Рис. 14.8.** Влияние pH на осаждение металлического никеля: 1) pH = 1,2 в отсутствие ионов никеля; 2) pH = 1,5 в отсутствие ионов никеля; 3) pH = 1,5 при наличии ионов никеля; 4) pH = 3,5 в отсутствие ионов никеля; 5) pH = 3,5 при наличии ионов никеля

## 14.3. Синтез неметаллических соединений

### 14.3.1. Производство хлора и соды

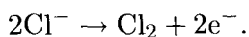
#### а) Общее представление

Получение хлора и соды осуществляется электролизом водного раствора хлорида натрия (рассола).

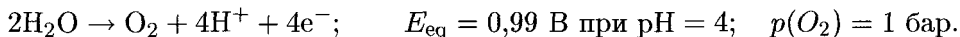
Хлор используется при получении соляной кислоты, брома и поливинилхлорида, как отбеливатель пасты для получения бумаги и для хлорирования воды.

Содержащиеся в рассоле металлы, которые могли бы препятствовать электролизу, предварительно удаляют либо осаждением (в форме гидроксидов, сульфатов, карбонатов), либо обработкой на ионообменных смолах. Таким образом, удаление кальция и железа позволяет избежать формирования более вязких и менее устойчивых амальгам, чем амальгама натрия. Удаление никеля, хрома, ванадия позволяет повысить перенапряжение выделения водорода. Кроме того, неудаленные гидроксиды могли бы забить диафрагмы.

В общем случае на аноде ионы хлора окисляются до хлора:



Окисление воды до кислорода также возможно, так как эта реакция термодинамически более благоприятна, причем потенциал зависит от рН. В обычных условиях



Однако окисление воды происходит медленно. Кинетика процессов сильно зависит от природы материала анода. Необходимо минимизировать перенапряжение реакции окисления хлорида и максимизировать перенапряжение выделения кислорода. Поэтому графитовые аноды стремятся заменить анодами типа «ОРТА» (Dimensionally Stable Anodes). Это электроды на основе титана, покрытые проводящим устойчивым (химически, механически, термически, электрохимически) слоем. Они обладают электрокаталитическими свойствами, минимизирующими перенапряжение выделения хлора. Покрытие содержит катализатор необходимой реакции (металл, оксиды —RuO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>—, керамику), а также стабилизатор (обеспечивающий хорошее сцепление) и дополнительные агенты (промоторы). По сравнению с графитовыми такие аноды позволяют повысить энергетический КПД и получить более чистый продукт. При получении хлора с такими анодами разность потенциалов снижается на 30 %, а плотность тока повышается на 50 %. Продолжительность их работы также существенно больше, чем графитовых (износ 2–3 кг на тонну хлора).

На железном или стальном катоде (см. устройство с диафрагмой или ванну с мембраной) происходит восстановление воды до водорода с выделением ионов гидроксида:



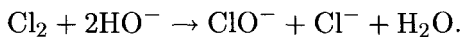
При этом термодинамическое напряжение равно 2,15 В (при разомкнутой цепи).

На ртутном катоде происходит восстановление ионов натрия с образованием амальгамы натрия Na<sub>(Hg)</sub>.



Восстановление воды до водорода отсутствует, так как перенапряжение этой реакции на ртути очень высоко. Напряжение ванны в разомкнутом состоянии заметно выше по сравнению с предыдущим случаем (3,16 В).

Полученный хлор может теряться, если раствор недостаточно кислый (например, за счет миграции ионов HO<sup>-</sup> из катодного пространства к анодному). По реакции с водой в щелочной среде будут образовываться ион гипохлорита (ClO<sup>-</sup>) и ионы хлорида:



Для того чтобы избежать этого, нужно не допустить возможности для ионов гидроксида добраться до анода. Поэтому применяются ванны с диафрагмой, препятствующей диффузии ионов  $\text{HO}^-$ . Ванны с селективными мембранами не позволяют им мигрировать. В случае ртутного катода ионы гидроксида в электролизере не образуются.

Обычно используются три типа устройств:

- ванны с диафрагмой;
- ванны с ртутным катодом;
- ванны с мембранами.

б) Ванна с диафрагмой

Принцип

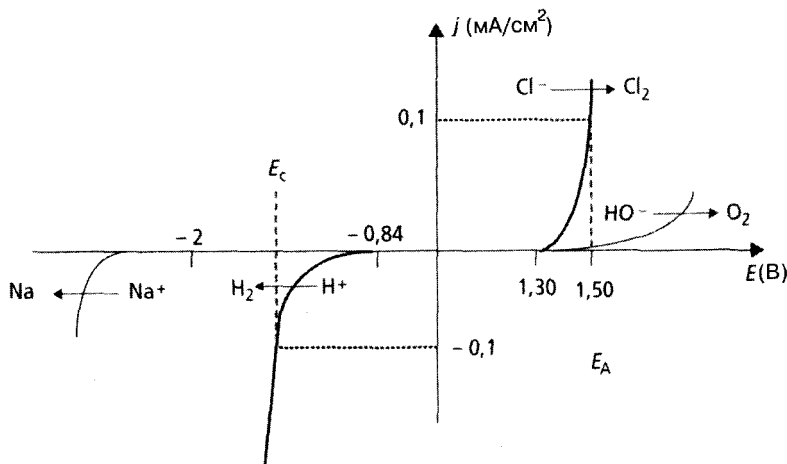


Рис. 14.9. Кривые ток – потенциал для процесса с диафрагмой для получения хлора

Кривые ток – потенциал для этого процесса приведены на рис. 14.9. Анодное и катодное пространства разделены асбестовой диафрагмой (рис. 14.10). В диафрагму для ее усиления могут быть добавлены полимеры. Поскольку асбест является пористым материалом, раствор хлористого натрия вводится в анодное пространство и движется к катодному. Диафрагма служит физическим барьером и препятствует диффузии ионов гидроксида в направлении от катода к аноду. Однако миграция под воздействием электрического поля не исчезает. Поэтому некоторые ионы натрия и хлора (противоионы) мигрируют от анода к катоду, приводя к получению соды с низкой концентрацией и загрязненной (из-за наличия хлористого натрия).



Если концентрация гидроксид-ионов в катодном пространстве становится высокой, происходит их диффузия к аноду. Тогда рН анодного пространства повышается, что приводит к двум отрицательным эффектам:

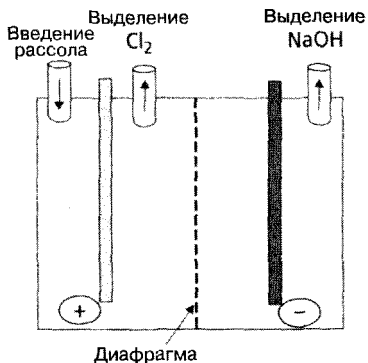
- риску потери хлора;
- уменьшению перенапряжения выделения кислорода, который загрязняет выделяющийся хлор.

*Образуемые продукты и прикладные аспекты*

**Таблица 14.8.** Условия эксплуатации ванны с диафрагмой для получения хлора (источник *Actualite Chimique* № 1, Janv.-Fev./ 1992)

Термодинамическое напряжение	2,15 В
Анодное перенапряжение	0,03 В
Катодное перенапряжение	0,03 В
Падение напряжения (электролит)	0,27 В
Падение напряжения (электроды)	0,27 В
Падение напряжения (сепаратор)	0,46 В
Полная разность потенциалов	3,48 В
Ток питания*	120 кА
Производительность*	3,5 тонны Cl <sub>2</sub> в день

\* Ванна MDC 55 Oxytech Systems, 17 стальных решеток (катоды), 18 пар анодов DSA, асбестовая диафрагма.



**Рис. 14.10.** Схема ванны с диафрагмой для получения хлора

Основной прикладной аспект касается каустической соды (12 %-ной) с повышенным содержанием хлористого натрия: растворение соды и использование ее в таком виде или концентрированной путем испарения воды. Может оказаться необходимой очистка кристаллизацией хлористого натрия (при охлаждении). Несмотря на это, содержание хлористого натрия остается высоким (1,3 %), и вследствие коррозионного характера ионов Cl<sup>-</sup> этот тип соды относят к категории дешевых.

*в) Ванна с мембраной*

Кривые ток – потенциал в этом случае идентичны предыдущему случаю (см. рис. 14.9). Принципиальная схема также аналогична (рис. 14.10).

### Принцип

Сепаратором между анодным и катодным пространствами является катионообменная мембрана. В принципе возможной здесь является только миграция гидратированных катионов, прочие электролиты могут только диффундировать. Однако мембрана не может полностью прекратить миграцию ионов гидроксида от катода к аноду. Нужно, чтобы мембрана была как можно более селективной по отношению к ионам  $\text{HO}^-$ . Как уже отмечалось, появление ионов гидроксида в анодном пространстве вызывает снижение выхода по току из-за образования гипохлорита и снижает чистоту хлора (в результате выделения кислорода). Еще два качества характеризуют устройство с мембраной: низкое электрическое сопротивление и высокая химическая стойкость.

Исторически первыми были мембраны типа Naфion или Flemion: они представляют собой перфторированный полимер<sup>9</sup> с сульфонатными группами. Кислотные области пор мембраны допускают перенос катионов. Эти мембраны пропускают ионы натрия, но не пропускают хлорид- и гидроксид-ионы (табл. 14.9).

**Таблица 14.9.** Условия эксплуатации мембранной ванны для получения хлора (источник *Actualite Chimique* № 1, Janv.-Fev. 1992)

Термодинамическое напряжение	2,15 В
Анодное и катодное перенапряжение	0,12 В
Падение напряжения (электролит)	0,23 В
Падение напряжения (электроды)	0,05 В
Падение напряжения (сепаратор)	0,50 В
Полная разность потенциалов	3,05 В
Обычная плотность тока*	25–40 А/дм <sup>2</sup>
Мировое производство*	1,7 мегатонны NaOH в год

\* Установка Asahi Chemicals, мембраны с группировкой  $\text{COOH}$ .

### Получаемые продукты и прикладные аспекты

Сульфонатные мембраны позволяют производить до 15 % соды, на карбоксилатных производится до 30–40 % соды.

В анодном пространстве поддерживается pH в окрестности 2–2,5.

Сейчас это самый широко используемый метод (получаются продукты самой высокой чистоты и минимальной стоимости при незначительных экологических проблемах).

### г) Ванны с ртутным катодом

Кривые ток – потенциал для этих ванн приведены на рис. 14.11.

<sup>9</sup> Существуют также мембраны с карбоксилатными группами.

Принцип

Ртутный катод покрывает дно ванны. Вследствие изменения природы катода по сравнению с рассмотренными выше случаями изменяется и осуществляемая на нем реакция (рис. 14.11). Восстановление протонов здесь не имеет места, а происходит восстановление ионов натрия с образованием амальгамы. Получение хлора, как всегда, происходит на аноде. Электролитом является раствор хлористого натрия (25–35 %). Значение pH близко к 4 (в кислой области pH ионы гипохлорита не образуются).

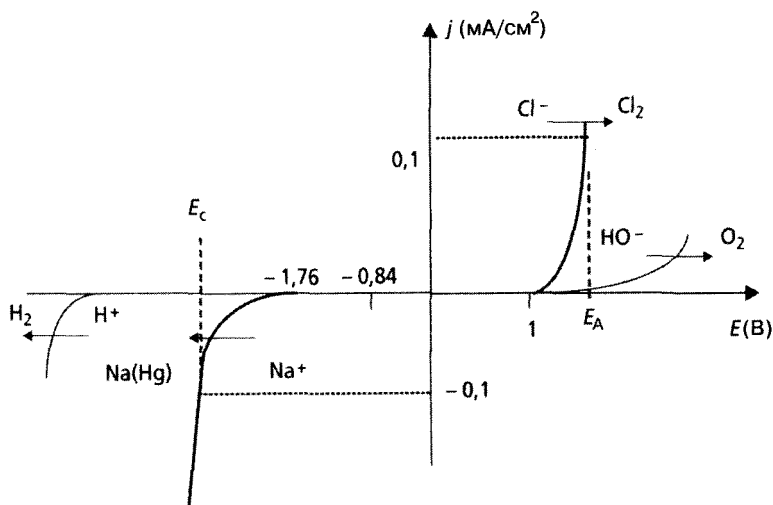
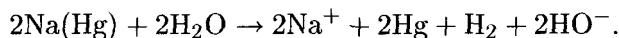


Рис. 14.11. Кривые ток – потенциал установки с ртутным катодом

Получаемые продукты и прикладные аспекты

Хлор выделяется в виде газа. Катодная амальгама откачивается из ванны и подвергается разложению водой с дальнейшим получением соды:



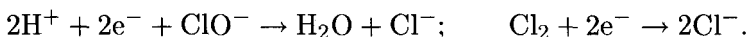
Произведенная сода имеет концентрацию 30–40 %, как и в предыдущем случае. Ртуть можно вновь использовать. Произведенный водород также может быть использован (табл. 14.10).

Однако проблемы сочетания стоимости и экологии (загрязнение ртутью, например известный случай загрязнения в Минамата, Япония) делают этот метод устаревшим. Сейчас отдают предпочтение установкам со стальным катодом.

### 14.3.2. Гипохлорит, хлорат, перхлорат

#### а) Гипохлорит натрия

Гипохлорит натрия является окислителем, сравнимым с хлором, но менее опасным в обращении. Приводимые ниже уравнения показывают, что при одинаковых концентрациях раствор гипохлорита натрия (жавелевая вода) и раствор хлора обменивают одно и то же число электронов:



**Таблица 14.10.** Условия эксплуатации ванны с ртутным катодом для получения хлора (источник *Actualite Chimique*, № 1 Janv.–Fev. 1992)

Термодинамическое напряжение	3,16 В
Перенапряжение (анодное)	0,20 В
Перенапряжение (катодное)	0,05 В
Падение напряжения (электролит)	0,44 В
Падение напряжения (электроды)	0,05 В
Падение напряжения (сепаратор)	—
Полная разность потенциалов	3,90 В
Ток*	185–315 кА
Производительность*	250 килотонн Cl <sub>2</sub> в год

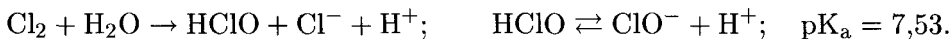
\* Для предприятий с сотней последовательных ванн.

Процентное содержание активного хлора в литре раствора гипохлорита натрия определяется массой эквивалентного элементарного хлора (г/л). Гипохлорит натрия может быть приготовлен двумя способами (табл. 14.11):

- как побочный продукт производства хлора и соды;
- электролизом раствора хлористого натрия.

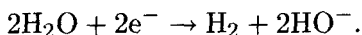
Рассмотрим второй способ. В предыдущем параграфе мы описали электролиз растворов хлористого натрия при специфических условиях (выделение хлора на аноде). Как отмечено выше, изменяя условия проведения процесса, можно перевести в электролизере хлор в хлорноватистую кислоту и хлорид. Хлорноватистая кислота частично разлагается.

На аноде (рН > 2–3, аноды графитовые, Рb/РbО<sub>2</sub>, титано-платиновые или ОРТА (DSA)):



Образование хлорноватистой кислоты уменьшает рН вблизи анода. Чтобы поддерживать рН выше 2–3, в ваннах без сепараторов электролит перемешивается, и полученные на катоде ионы гидроксида нейтрализуют кислотную среду вблизи анода.

На катоде (сталь, никель, титан):



Существует несколько побочных реакций, уменьшающих выход по току:

- 1) восстановление гипохлорита и хлорида на катоде;
- 2) окисление гипохлорита до хлората;
- 3) выделение кислорода на аноде;
- 4) образование ионов хлорида и хлората в результате кислотно-щелочной реакции между хлорноватистой кислотой и ионами гипохлорита.

Реакциям 1 и 2 благоприятствуют повышение температуры, концентрации гипохлорит-ионов и повышение скорости перемешивания. Реакции 4 также благоприятствует повышение температуры и кислотности ( $\text{pH} < 7$ ). Реакции 3 способствует низкая температура и разбавление раствора.

Поэтому предпочитают работать при температуре между 25 и 40 °С и при  $\text{pH} > 7$  (табл. 14.11). Получаемые гипохлоритные растворы имеют низкую концентрацию (содержание хлора  $< 10$  г/л).

Таблица 14.11. Примеры гипохлоритных растворов, полученных из других растворов

	Электролиз морской воды	Электролиз рассола
Содержание NaCl (г/л)	15-30	> 30
Раствор NaClO (г хлора/л)	1-3	8-10
Выход по току	≈ 0,85	< 0,65
Энергопотребление на 1 кг хлора, кВт · час	от 3 до 4,1	от 4,5 до 5

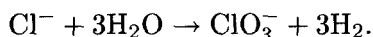
### Применение

Гипохлорит натрия используется в качестве окислителя при обработке воды (стерилизация в пищевой промышленности, в бассейнах, обработка сточных вод<sup>10</sup>). Иногда он используется в качестве отбеливателя в текстильной и бумажной промышленности (обычно используется диоксид хлора ClO<sub>2</sub>, получаемый из хлората натрия, см. подпараграф 14.3.2, б).

### б) Хлорат натрия

#### Способ получения

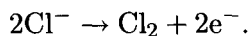
Хлорат натрия производится из хлорида натрия согласно реакции:



У ванн нет сепараторов.

<sup>10</sup>Механизм процесса сложен и состоит из нескольких стадий.

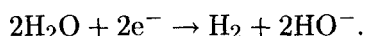
На аноде (ОРТА или платинированный титан) происходит окисление ионов хлорида до хлора:



Хлор не выделяется, так как образует гипохлорит и хлорноватистую кислоту:



На катоде (чаще всего стальном) происходит восстановление воды.



Чтобы избежать восстановления ионов гипохлорита и хлората, в электролит добавляется бихромат калия. Диффузии анионов к поверхности катода препятствует пористая пленка гидроксида хрома (данные о процессе приведены в табл. 14.12).

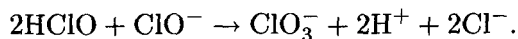
**Таблица 14.12.** Условия эксплуатации ванны для получения хлората натрия (источник *Actualite Chimique* № 1, Janv.-Fev. 1992)

Электродинамическое напряжение	1,67 В
Перенапряжение (анодное)	0,03 В
Перенапряжение (катодное)	0,84 В
Падение напряжения (электролит)	0,13 В
Падение напряжения (электроды)	0,08 В
Полная разность потенциалов	2,75 В
Производительность*	25 килотонн $\text{Cl}_2$ в год

\*Для промышленной ванны типа LCD Mk-II, Occidental Chemical Corporation.

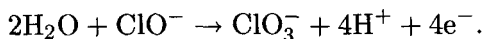
Для получения ионов хлората используют два процесса.

1. Окисление ионов гипохлорита при повышенной температуре и при строгом поддержании pH между 6,1 и 6,6 (наиболее благоприятная область для выхода хлората). Корректировка pH выполняется добавлением хлорноватистой кислоты:



(Подобный перевод ионов гипохлорита в хлорат часто осуществляется вне ванны.)

2. Электрохимическое окисление ионов гипохлорита до хлората:



Хлорат натрия выделяется кристаллизацией.

#### Использование

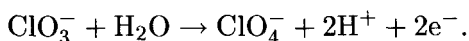
Хлорат калия  $\text{KClO}_3$  применяется при изготовлении спичек (входит в состав воспламеняющейся части).

Хлорат натрия  $\text{NaClO}_3$  используется как окислитель в тонкой (фармацевтика) промышленной органической химии. Кроме того, это распространенный гербицид. Он используется для изготовления диоксида хлора для бумажной промышленности и хлорита натрия  $\text{NaClO}_2$  (отбеливатель текстиля, окислитель для обработки воды). Это также основное сырье в производстве перхлората и хлората (спички, взрывчатые вещества, пиротехника).

в) *Перхлорат натрия*

*Способ получения*

Речь идет об электрохимическом окислении раствора хлората натрия. Соль натрия может быть преобразована в соли калия, аммония или в соляную кислоту:



Катоды делаются из стали, никеля или бронзы, а аноды — из полированной платины (выход по току составляет 0,95–0,97) или из свинца/диоксида свинца (выход по току 0,85). Ванны не содержат сепаратора. Анионы хлората и перхлората могут диффундировать от анода к катоду и подвергаться там восстановлению. Добавление бихромата натрия позволяет исключить это явление.

Условия проведения процесса следующие:

- $T = 35\text{--}45\text{ }^\circ\text{C}$ ;
- разность потенциалов составляет 5–6,5 В;
- плотность тока 15–50 А/дм<sup>2</sup>;
- удельный расход энергии 2,5–3 кВт · час/кг.

*Использование*

Ионы перхлората и хлорная кислота являются сильными окислителями. Для изготовления взрывчатых веществ перхлораты могут использоваться в чистом виде или в смеси (окислители для ракет, реактивные двигатели военной техники, пиротехника). Соли лития используются также в таблеточных батарейках.

### 14.3.3. Электролиз воды

а) *Общее представление*

Этот процесс позволяет получать газообразные водород и кислород (последний рассматривается как побочный продукт) в соответствии с реакцией:



Водород получается очень высокой чистоты (99,995 %) в противовес получаемому из природного газа или продуктов перегонки нефти. Он позволяет реализовать гидрогенизацию пищевых жиров (изготовление маргарина), используется в промышленности полупроводников (спекание металлических порошков в неокисляющей атмосфере), а также при запуске ракет (очень чистый водород для ракеты Ariane). В недалеком будущем использование водорода в топливных элементах можно рассматривать как долгосрочную политику развития.

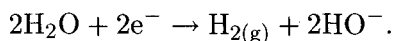
*б) Количественные данные*

Напряжение разомкнутой цепи для описанной выше реакции не зависит от рН, но зависит от температуры. Оно получено исходя из того, что парциальное давление газов составляет 1 бар.

В реальных условиях это значение потенциала изменяется<sup>11</sup>. Например, если раствор содержит 20 % по массе едкого натра, а температура составляет 80 °С, то, как показывает расчет, напряжение разложения воды равно 1,146 В.

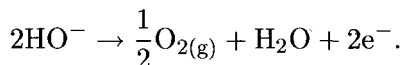
Однако это только лабораторные данные. Мы быстро заметим, что заданное напряжение порядка 1,23 В недостаточно для реализации электролиза воды.

Рассмотрим реакции на аноде и катоде. На катоде идет реакция:



Процесс  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  является быстрым на платинированной платине или палладированном палладии. Из-за высокой цены такие электроды не нашли промышленного применения. Однако выделение водорода на всех других металлических электродах происходит медленно. Первыми промышленно используемыми электродами были стальные. В последующем их вытеснили катоды, сплавами с очень малым содержанием никеля (такие катоды более эффективны, так как в большей степени снижают перенапряжение).

На аноде происходит реакция:



Процесс  $\text{O}_2/\text{HO}^-$  является медленным на большинстве металлов. Используются никелевые или стальные никелированные аноды.

При электролизе вклад анодного и катодного перенапряжений в общее напряжение довольно значителен, и поэтому выбор материалов электродов является очень важным.

<sup>11</sup> Следует учитывать производимое давление паром воды и то обстоятельство, что активность воды больше не равна 1.



## в) Промышленные установки

Используемый электролит чаще является щелочным, чем кислотным (таким образом избегают проблем коррозии). Например, применяют раствор КОН с концентрацией от 20 до 40 % по массе. Температура обычно повышена ( $> 70\text{ }^\circ\text{C}$ ) для уменьшения перенапряжений. Вода используется очищенная фильтрацией через активированный уголь и полностью деминерализованная на ионообменных смолах. В частности, удаляют хлорид-ионы (чтобы не выделялся хлор). Наиболее распространенная диафрагма — асбестовая.

Можно минимизировать омическое падение напряжения, уменьшая размер пузырьков газа. Для этого нужно повысить температуру и работать под давлением 30 бар. Такие установки существуют на атомных подводных лодках. Разработаны другие компактные и легкие установки типа SPE (*Solid Polymer Electrolyte*), в которой электролитом является проницаемая для катионов мембрана из нафiona, с двух сторон которой располагаются анод и катод (условия работы приведены в табл. 14.13).

Таблица 14.13. Условия эксплуатации ванны для электролиза воды (источник *Actualite Chimique* № 1, Janv.-Fev. 1992)

Термодинамическое напряжение	1,146 В
Перенапряжение анодное	0,35 В
Перенапряжение катодное	0,47 В
Падение напряжения (электролит — 20 %-ная сода)	0,098 В
Падение напряжения (электроды — никелированная сталь)	0,03 В
Падение напряжения (асбестовая диафрагма)	0,017 В
Падение напряжения (пузыри)	0,1 В
Полная разность потенциалов	2,21 В
Плотность тока	5 А/дм <sup>2</sup>
Энергопотребление	3–5 кВт · час/м <sup>3</sup>

Тяжелая вода, используемая как замедлитель нейтронов или как теплоноситель в ядерных реакторах, может быть также получена электролизом.

Для производства водорода электролиз воды является все-таки дорогим средством. Водород производится главным образом из природного газа (восстановление воды метаном), путем пиролиза угля (коксование угля с выделением 60 %  $\text{H}_2$  и 25 %  $\text{CH}_4$ ), газификацией угля ( $\text{C} + \text{H}_2\text{O}$  при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  с выходом  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ ). Необходим этап очистки (адсорбция примесей на активированном угле).

#### 14.3.4. Получение марганцевокислого (перманганата) калия

##### Способы

Существуют два способа: химический и электрохимический. В обоих случаях на первом этапе производится окисление кислородом руды  $\text{MnO}_2$  (пирролюзит) в присутствии  $\text{KOH}$  до марганцовистокислого (манганата) калия ( $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ).

Химический процесс состоит в окислении хлором манганата до перманганата ( $\text{KMnO}_4$ ) или в разложении манганата на ионы марганца и перманганата. Стоимость гидроксида калия высока, что делает электрохимическое направление предпочтительным (снижение потребления  $\text{KOH}$ ).

В электрохимическом способе происходит электролиз раствора манганата натрия в присутствии гидроксида калия:

- на аноде (либо железном, не корродирующем в щелочной среде, либо из никелированной стали) происходит окисление ионов  $\text{MnO}_4^{2-}$  до  $\text{MnO}_4^-$ ;
- на катоде (сталь) происходит восстановление воды до водорода.

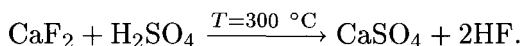
##### Применение

Марганцевокислый калий является окислителем и дезинфицирующим веществом. Он может использоваться в тонкой химии для обработки воды, как противоядие при отравлении фосфором, как дезинфицирующее гигиеническое средство (в виде разбавленного раствора).

#### 14.3.5. Электрохимический синтез фтора

##### Способы

Фтор является самым электроотрицательным элементом ( $\chi_m = 4,0$  по шкале Полинга<sup>12</sup>) и имеет наиболее положительный потенциал в водной среде (процесс  $2\text{F}^- = \text{F}_2 + 2\text{e}$ ). В природе он входит в состав, например, плавленого шпата (фторида кальция  $\text{CaF}_2$ ). При почти невозможном химическом окислении фтор получают электролизом расплава. Имеется в виду анодное окисление фтористого водорода, который получается из фторида добавлением серной кислоты:



Должно быть исключено наличие кремния, так как он потребляет плавиковую кислоту (образуя  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ). Серная кислота применяется

<sup>12</sup>Linus Carl Pauling (1901–1994) — американский химик, Нобелевский лауреат по химии (1954 г.), Нобелевская премия Мира (1962 г.).

ся концентрированная (98 %-ная или олеум), так как она способствует осушению среды и получению безводного HF. Соль Фреми  $\text{KHF}_2$  (получаемая при добавлении гидроксида калия или карбоната кальция к HF) также может быть сырьем для производства фтора.

Учитывая, что HF плохой проводник (слабая кислота), добавление фтористой соли позволяет сделать смесь достаточно проводящей для реализации электролиза. Составленный таким образом электролит состоит из смеси (KF-2HF). В ванне находится почти в два раза больше фтористого водорода, чем фтористого калия (температура плавления  $75^\circ\text{C}$ ). На угольных электродах происходит окисление фтороводородной кислоты до фтора. Реально механизм более сложен, так как на анодной поверхности формируется фтористый углерод вследствие высокого анодного перенапряжения выделения фтора. Было показано, что добавление фтористого лития позволяет снизить это перенапряжение благодаря формированию фторида углерода и лития ( $\text{CF}_x\text{Li}_y$ ), который является более проводящим, чем  $\text{CF}_x$ . Никакой иной материал не может быть использован в качестве анода, так как он либо пассивируется, либо корродирует.

На стальном катоде протоны восстанавливаются до водорода. Сталь при отрицательных потенциалах в условиях электролиза не окисляется. Температура составляет от  $90$  до  $110^\circ\text{C}$ .

Анодное и катодное пространства разделены диафрагмой. Аноды и катоды более удалены друг от друга, чем в других процессах<sup>13</sup>. Падение напряжения повышено, а энергетический КПД невысок и приближается к 30 % (табл. 14.14).

Таблица 14.14. Условия эксплуатации электролизера для получения фтора (Comurhex) (источник: *Actualite Chimique* № 1, Janv.-Fev. 1992)

Термодинамическое напряжение	2,9 В
Перенапряжение анодное	3 В
Перенапряжение катодное	0,2 В
Падение напряжения (электролит)	3 В
Падение напряжения (электроды)	0,5 В
Полная разность потенциалов	9,6 В
Ток	6 кА
Энергопотребление	15 кВт · час/кг

**Примечание.** Для контроля кислотности (добавление фтороводорода) необходимо поддерживать состав смеси KF-2HF. Если кислотность слишком высока, металлические детали корродируют. Если

<sup>13</sup> Действительно, необходимо полностью исключить рекомбинацию водорода и фтора.

она мала, есть риск эффекта «поляризации» анодов и сильного возрастания необходимого для электролиза напряжения.

### Применение

Большая часть фтора расходуется на производство гексафторида урана (для атомной промышленности). Газообразный  $UF_6$  применяется для изотопного обогащения  $^{235}U$ .

Гексафторид серы  $SF_6$  используется как изолятор — как электрический, так и термический и акустический. Фтор нужен также для производства фторидов графита  $CF_x$  (катодный деполяризатор батарей), фторидов металлов  $CoF_{3(s)}$ , а также  $ClF_{3(g)}$ ,  $BfF_3$ ,  $IF_{5(s)}$ . Он применяется при синтезе тефлона (политетрафторэтилена) или фреона (хладоагента), очень устойчивых смазок (жидкие фторированные углеводороды) и т. д.

Наконец, поскольку фтор содержится в костной ткани, причем его содержание пропорционально длительности захоронения, то анализом на фтор возможно определять дату захоронения костных останков<sup>14</sup>.

## Литература

PERRIN R., SCHARFF J. P. — *Chimie industrielle*. Dunod.

VIGNES J. L., ANDRE G., KAPALA F. — *Donnees sur les principaux produits chimiques, metaux et materiaux*. 7<sup>e</sup> edition, 1997, Union des Physiciens, Societe Francaise de Chimie, p. 247–254.

Dossiers des Editions «Techniques de l'Ingenieur».

Numero Special «L'Électrochimie». *Actualite Chimique*, n° 1, janvier-fevrier 1992.

## ИНТЕРНЕТ

<http://www.mineraux-tn-metaux.org/metaux/cuivre.php>

<sup>14</sup>Источник: <http://www.ac-versailles/fr/etabliss/heblay/briques/fr/fr-f.htm>

# ГЛАВА 15

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ

Все электрохимические системы чувствительны к составу окружающей среды, так как смена растворителя, изменение концентраций и, конечно, добавление в систему электроактивного вещества нарушают существовавшее окислительно-восстановительное равновесие. Особенно важную роль играют целевые изменения, при которых в систему добавляется соединение, способное особенно сильно взаимодействовать с одним из уже имеющихся в ней веществ. Если это взаимодействие специфично, то мы получаем сенсор, т.е. систему, реагирующую на конкретное соединение (или семейство соединений).

Существует два типа редокс-сенсоров. Во-первых, это сенсоры, отклик которых сводится к изменению их редокс-потенциалов. Это наиболее распространенные сенсоры, называемые потенциометрическими. В другом типе сенсоров на систему (на электрод) накладывается потенциал и наблюдается изменение тока, например от нуля до определенного значения. Такие сенсоры называются амперометрическими.

Отдельно мы рассмотрим биосенсоры, которые являются в основном амперометрическими (редко — потенциометрическими). Семейство этих устройств из-за применяемых в них биологически активных веществ очень специфично.

### 15.1. Потенциометрические сенсоры

#### 15.1.1. Принцип работы селективного электрода

В общем случае на границе раздела двух сред, каждая из которых содержит ион  $X^{z+}$  в концентрациях соответственно  $[X^{z+}]_1$  и  $[X^{z+}]_2$ , электрохимическое равновесие приводит к появлению разности потенциалов  $E_m$  между одной и другой сторонами границы раздела, равной:

$$E_m = \frac{\Delta\mu^\circ}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[X^{z+}]_1}{[X^{z+}]_2},$$

где  $\gamma$  — коэффициент активности иона;  $\Delta\mu^\circ$  — разность стандартных химических потенциалов между двумя средами;  $E_m$  называется *мембранным потенциалом*.

Один из самых распространенных типов потенциометрических сенсоров действует по принципу измерения разности потенциалов между двумя электродами сравнения, погруженными в разделенные селективной мембраной среды. Мембрана является селективной, если она специфически взаимодействует с одним из ионов окружающей среды. Поэтому создается градиент потенциала, связанный с различными концентрациями соответствующих частиц с каждой стороны мембраны.

Если мембрана обменивается катионами со стехиометрией 1 : 1, на каждой стороне мембраны (пренебрегая различием в коэффициентах активности) имеем:

$$E_m = \frac{\Delta G^\circ}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{[LX^{z+}]}{[X^{z+}][L]} \right). \quad (15.1)$$

Здесь  $[X^{z+}]$ ,  $[L]$ ,  $[LX^{z+}]$  соответственно концентрации свободных катионов в растворе, лиганда и комплекса в мембране.  $\Delta G^\circ$  представляет собой стандартную свободную молярную энтальпию комплексообразования  $X^{z+}$  ( $\Delta G^\circ = \mu^\circ(LX^{z+}) - \mu^\circ(L) - \mu^\circ(X^{z+})$ ).

Разность потенциалов между двумя сторонами мембраны определится как:

$$\Delta E_m = \left( \frac{RT}{zF} \right) \ln \left( \frac{[X^{z+}]_1}{[X^{z+}]_2} \right). \quad (15.2)$$

**Примечание.** При участии в комплексообразовании  $n$  катионов<sup>1</sup> это соотношение принимает вид:

$$\Delta E_m = \left( \frac{RT}{nzF} \right) \ln \left( \frac{[X^{z+}]_1}{[X^{z+}]_2} \right). \quad (15.3)$$

Такая мембрана встраивается в устройство, аналогичное приведенному на рис. 15.1, где электроды сравнения помещены в каждый из растворов с обеих сторон мембраны. Разность потенциалов между электродами, регистрируемая высокоомным вольтметром, равна  $\Delta E_m$  (без учета диффузионных потенциалов, дающих погрешность всего в несколько милливольт).

Если с одной стороны мембраны содержится раствор известной концентрации, то, измеряя  $\Delta E_m$ , можно определить неизвестную концентрацию раствора с другой стороны мембраны.

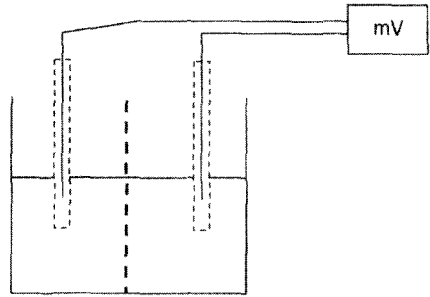


Рис. 15.1. Схема мембранного электрода, разделяющего две среды, в каждой из которых помещено по электроду сравнения

<sup>1</sup>Это может произойти в случае многовалентного аниона.

На самом деле в общем случае надо рассматривать активность ионов вместо их концентрации. Потенциал мембраны подчиняется следующему общему уравнению:

$$E_m = A + B \lg(a_i) = A' + B \lg(C_i). \quad (15.4)$$

Здесь  $a_i$  — активность ионов;  $A$ ,  $A'$  и  $B$  — постоянные величины. Обычно постоянная  $A'$  зависит от коэффициента активности, который определяется ионной силой среды.

Это неудобство можно преодолеть, добавив в то отделение мембранной ячейки, где находится анализируемый раствор, индифферентные ионы в большой концентрации. В этом случае уравнение (15.4) даст линейную зависимость мембранного потенциала от концентрации анализируемого вещества.

Следует учитывать также возможное присутствие других ионов, которые также могут влиять на потенциал, хотя и более слабо. В общем случае уравнение (15.4) принимает вид (уравнение Никольского):

$$E_m = A + \left( \frac{RT}{zF} \right) \ln \left( a_i + K_p a_j^{\frac{z_i}{z_j}} \right),$$

где  $K_p$  — коэффициент селективности мембраны. Чем меньше его величина, тем ниже предел детектирования иона  $i$ , т. е. тем выше селективность электрода.

*Примечание.* Чтобы показывать точную величину потенциала, перед измерениями обычно электрод должен некоторое время находиться в изучаемом растворе («вымачиваться», «приходить в равновесие»). С другой стороны, для корректного определения концентрации заданного иона часто используется так называемый метод дозированной добавки. Этот метод заключается в проведении нескольких измерений в растворе, содержащем дозируемый ион, при добавлении в него известных количеств раствора определенной концентрации (того же порядка величины, что и неизвестная концентрация). Можно также использовать ряд эталонных растворов, полученных последовательным разбавлением первичного раствора.

### 15.1.2. Типы электродов, наиболее употребительных при анализе

#### а) Электроды со стеклянной мембраной

Это селективные по ионам  $H^+$  электроды, которые широко используются для измерения рН. Они состоят (рис. 15.2) из двух отделений. Одно из них содержит электрод сравнения (серебряная проволока, покрытая хло-

ридом серебра). Другое контактирует с анализируемым раствором через перегородку из специального стекла. Стекло должно быть определенного состава<sup>2</sup>, чтобы его ионообменные свойства были достаточно хорошими. Этот обмен протекает на содержащихся в ионообменной стеклянной мембране силикатах натрия по реакции:

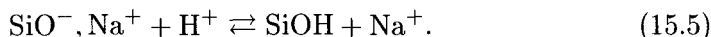
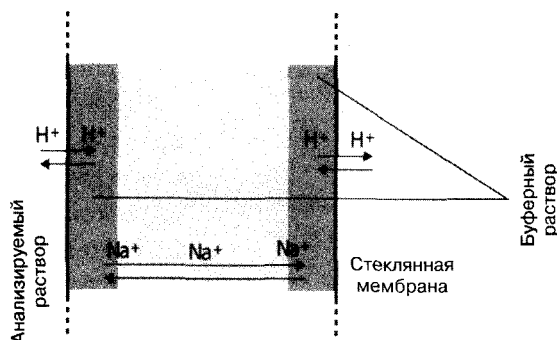


Рис. 15.2. Принцип работы стеклянного электрода



Довольно простой расчет<sup>3</sup> показывает, что разность потенциалов между растворами по обе стороны мембраны зависит от активности протонов в соответствующих растворах, а также от их активности в гидратированной стеклянной мембране. Однако последнее слагаемое незначительно, и это позволяет заключить, что разность потенциалов подчиняется формуле:

$$\Delta E_m = \left( \frac{RT}{F} \right) \ln \left( \frac{[a_{\text{H}^+}^{\text{аналит}}]}{[a_{\text{H}^+}^{\text{буфер}}]} \right). \quad (15.6)$$

Зависимость потенциала этого электрода от pH имеет вид:  $E_m = A - 59,1 \text{ pH}$ , но, конечно, электрод предварительно должен быть откалиброван по двум буферным растворам (обычно один с pH около 7, а другой — кислый или щелочной в зависимости от измеряемой области).

Интересная ситуация возникает, когда в растворе присутствуют другие ионы  $M^+$ , частично растворимые в стеклянной мембране, например ионы лития. Такие ионы влияют на измеряемую разность потенциалов. В этих условиях уравнение (15.6) (в соответствии с уравнением Никольского) принимает вид:

$$\Delta E_m = \left( \frac{RT}{F} \right) \ln \left( \frac{[a_{\text{H}^+}^{\text{аналит}}] + K_{\text{H}^+/\text{M}^+} \cdot [a_{\text{M}^+}^{\text{аналит}}]}{[a_{\text{H}^+}^{\text{буфер}}]} \right). \quad (15.7)$$

<sup>2</sup>Типичный состав: 72 %  $\text{SiO}_2$ , 22 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 6 %  $\text{CaO}$ .

<sup>3</sup>Достаточно записать условие электрохимического равновесия для каждой границы раздела.



Коэффициент  $K_{H^+/M^+}$  называется коэффициентом селективности ионов водорода по отношению к ионам  $M^+$ . Он составляет по порядку величины от  $10^{-12}$  до  $10^{-13}$  для электродов из обычного стекла.

б) Электроды с твердой мембраной

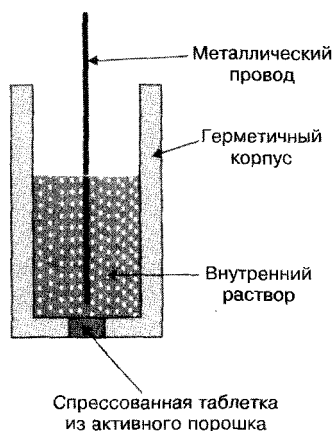


Рис. 15.3. Электрод с твердой мембраной

Мембрану изготавливают из кристалла или спрессованного в таблетку твердого вещества (рис. 15.3). Наиболее распространенные электроды — фторидные. Соответствующую мембрану изготавливают из кристалла фтористого лантана  $LaF_3$ , допированного ионами европия  $Eu^{2+}$ . Наличие двухвалентных ионов приводит к образованию «дырок» в кристаллической решетке фторида, которые создают ионную проводимость. Кроме того, ион  $Eu^{2+}$  имеет тот же размер, что и ион  $La^{3+}$ , поскольку оба принадлежат к семейству лантанидов, радиус ионов которых почти одинаков.

Можно использовать также электроды из спрессованного порошка, например в случае сульфидов используются электроды из спрессованной порошкообразной смеси серебра и сульфида серебра. Включение сульфидов других металлических катионов ( $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) делает электрод чувствительным и к этим ионам.

в) Электроды с жидкой селективной мембраной

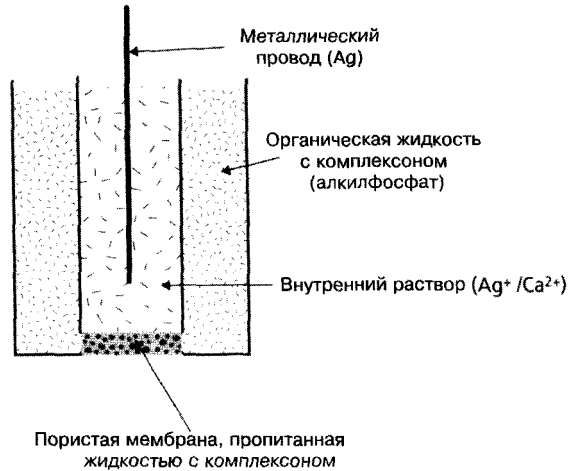
Эти электроды созданы на основе принципа, описанного в подпараграфе 15.1.1. Они содержат матрицу, обычно полимерную (ПВХ), содержащую хелатообразователь<sup>4</sup> L, специфичный по отношению к анализируемому веществу.

Наиболее характерными примерами являются кальциевый электрод (рис. 15.4), в котором хелатообразователь представляет собой сложный фосфорный эфир  $POO(OR)_2^-$ , и калиевый электрод, который в качестве комплексона использует макроцикл на основе циклического эфира (валиномицина). Эти два типа селективных электродов широко применяются в работах по физиологии, так как ионы  $Ca^{2+}$  и  $K^+$  играют важную роль в передаче нервных импульсов.

Можно детектировать также анионы (хлорид, нитрат и др.). В этом случае чаще всего применяют ионообменные смолы.

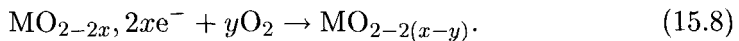
<sup>4</sup>Хелатообразователь — обычно органическое вещество, способное образовывать с некоторыми катионами внутрикомплексные соединения. — Прим. ред.

Рис. 15.4. Электрод с селективной по ионам кальция жидкой мембраной

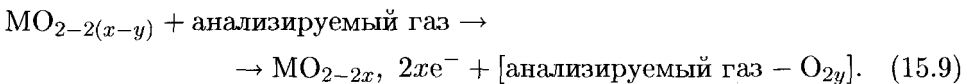


г) Пример газового сенсора с твердым электродом

Третий тип полностью твердых электродов, хорошо приспособленных для обнаружения газов, основан на реакции оксидов с кислородом воздуха, а затем с окисляемым субстратом. Оксиды металлов, обычно  $MO_2$  ( $M = Zr, Ti$ ), не являются стехиометрическими и всегда содержат вакансии в кислородной подрешетке и избыточные электроны, которые могут вступать в реакцию по уравнению:



Последствиями этой реакции является снижение числа электронов в оксиде и, следовательно, уменьшение его проводимости. При наличии газообразного восстановителя может происходить обратная реакция. Анализируемый газ (обычно  $SO_2, NH_3, CO$ ) окисляется с последующим увеличением числа электронов в оксидном слое, проводимость которого вновь повышается:



Типичная схема устройства, использующего эту концепцию, дана на рис. 15.5.

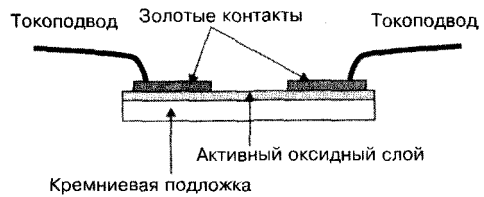


Рис. 15.5. Электрод для анализа газа

**Примечание.** Этот сенсор не может рассматриваться как потенциометрический, поскольку с его помощью измеряется ток. Однако

*отклик сенсора вызван электрохимической реакцией, которая изменяет потенциал оксидного слоя.*

## 15.2. Амперометрические сенсоры

В случае амперометрических сенсоров представляют интерес вопросы, связанные с увеличением токов при наличии анализируемого вещества, а также с особенностями структуры электрода. Наряду с этим мы рассмотрим биосенсоры, которые могут быть как потенциометрическими, так и амперометрическими (хотя чаще всего амперометрическими).

### 15.2.1. Электроды из угольной пасты

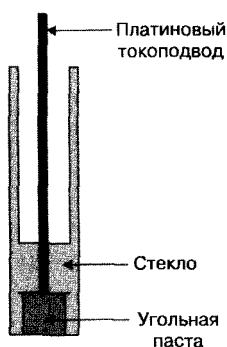


Рис. 15.6. Электрод из угольной пасты

Электрод из угольной пасты состоит из собственно электрода, имеющего полость, которая заполняется смесью угольного порошка либо с электролитом, либо с жидким маслом (рис. 15.6). В первом случае состав пасты может участвовать в электрохимическом процессе, тогда как во втором активным является только тонкий слой на поверхности пасты.

Если паста не содержит ничего, кроме угля и электрохимически неактивной жидкости (электролит или масло), получится простое увеличение сигнала по сравнению с тем, который мы получили бы, например, на электроде из полированного стеклогуглерода. Это увеличение сигнала часто сопровождается эффектами, приводящими к замедлению диффузии и расширению пиков. Во всяком случае, в пасту можно ввести электроактивное вещество, и это представляет наибольший интерес в данном типе электродов.

Классической добавкой является вещество из семейства фенантролинов (рис. 15.7).

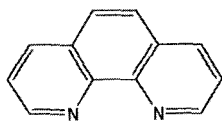


Рис. 15.7. Формула 1,10-фенантролина

Из-за наличия двух атомов азота в гетероцикле вещества этого семейства очень эффективно образуют комплексы с катионами металлов. Если в пасте присутствует в диспергированном состоянии фенантролин, он, благодаря комплексообразованию, может значительно повысить эффективность детектирования этих катионов<sup>5</sup>.

<sup>5</sup>Способом, немного схожим с повторным анодным растворением (см. гл. 9).

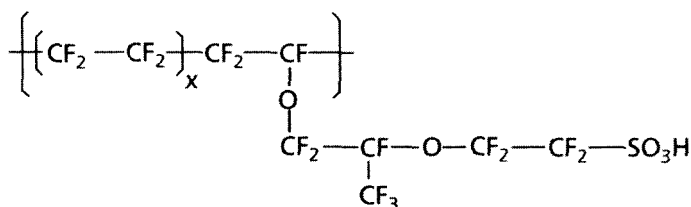
В такой электрод можно также вводить биологически активное соединение (фермент) или даже измельченную клетчатку (известный пример «бананового электрода», изготовленного из банановой пульпы). Если эти вещества реагируют с анализируемым веществом, то в результате получается электроактивное соединение, которое в последующем можно будет окислить или восстановить.

### 15.2.2. Электроды, модифицированные иономерами

Иономер — это полимер, содержащий ионы (чаще всего анионы), химически связанные с полимерной матрицей. Самый замечательный пример данного типа полимеров — это Nafion® (созданный в компании Дюпон де Немур 30 лет назад). Он представляет собой перфторэтилен с замещенными боковыми, также перфторированными цепочками, которые оканчиваются сульфокислотными группами.

*Примечание.* Их существует несколько видов с различной длиной ответвлений от основной цепи (рис. 15.8). Обычно  $m \geq 10n$  при  $2 < p < 5$ .

Рис. 15.8. Общая формула Nafion'a®



Концевые сульфогруппы связаны с положительными противоионами ( $\text{H}^+$  или катионами щелочных металлов). Они обладают сродством к органическим катионам таким как виологен (рис. 15.9), и способны их концентрировать из сильно разбавленных растворов. Можно модифицировать электроды иономерами путем простой адсорбции или введением иономера, например, в электрод из угольной пасты. При условии, что анализируемое вещество электроактивно (случай виологена), введенные в модифицированный электрод ионы можно определить с помощью циклической или импульсной (более чувствительной) вольтамперометрии.

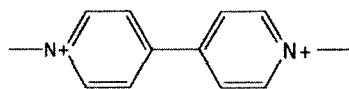


Рис. 15.9. Формула катиона виологена

Благодаря присутствию перфторированной группировки, Nafion® обладает, кроме того, способностью предварительно концентрировать кисло-

род. Это свойство использовалось в модифицированных электродах с гидрофобными нафтоновыми гелями.

### 15.2.3. Другие модифицированные электроды

Наряду с иономерами, можно рассмотреть и ряд других видов модифицированных электродов. Важный класс составляют электроды, модифицированные полимером с электронной проводимостью (ПЭП). Данный вопрос частично рассмотрен в гл. 13. Следует отметить, что, кроме основных проводящих полимеров (таких как полипиррол, полианилин и др.), из каждого ПЭП путем модификации мономера можно получить целое семейство функционализированных полимеров. Рассмотрим, например, пиррол. В его цикл можно ввести (присоединением к атому азота) группу, имеющую каталитическую и/или редокс-функцию (представленную на рисунке как G) (рис. 15.10).

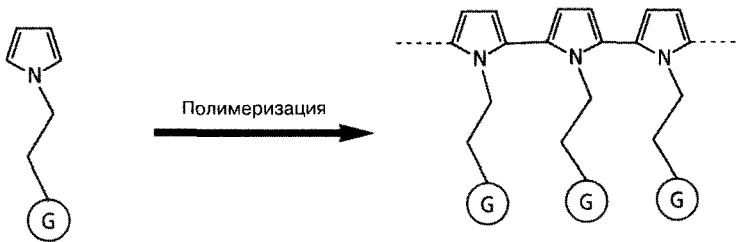


Рис. 15.10. Полимеризация пиррола в функциональном состоянии

В результате полимеризации гетероцикла мы получим полимер с данными функциональными группами, который может быть осажден прямо на электрод при электроокислении. Среди активных функциональных групп в качестве нескольких из многих примеров можно назвать ферроцен (который может быть катализатором различных окислительных процессов, осуществляемых путем электронного переноса), хинон или антрахинон (которые катализируют восстановление кислорода), рутений трис-бипиридин и т. д. Еще одним важным примером мономера, на основе которого создается семейство функционализированных полимеров, является тиофен.

Многочисленные классические полимеры (поливинилпирролидон, полиакриловая кислота и др.) с пришитыми функциональными группами также осаждались на электрод. Однако преимуществом ПЭП является то, что их проводимость позволяет (в принципе) поддерживать всю полимерную матрицу электрически соединенной с электродом. В результате используется электроактивность по всей толщине осадка (объемная адресация). Это преимущество, к сожалению, часто сводится на нет сильными

диффузионными затруднениями как для анализируемого вещества, так и для ионов. Часто бывает также, что область электроактивности сенсора находится вне области проводимости ПЭП (например, ниже потенциала окисления, поскольку в большинстве случаев проводящей является окисленная форма ПЭП).

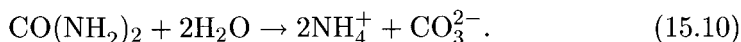
## 15.3. Биосенсоры

Работа многих биосенсоров основана на электрохимических принципах. В большинстве случаев электродное детектирование продуктов биохимических реакций проводится в какой-либо из ячеек, описанных ниже.

### 15.3.1. Потенциометрические биосенсоры

Такие сенсоры создаются на основе селективного электрода, на котором адсорбируется фермент, производящий детектируемое вещество. Четырьмя важнейшими анализируемыми продуктами, которые получаются с помощью катализируемых ферментами реакций, являются протоны, аммиак, диоксид углерода и сероводород.

Например, мочевина является важным анализируемым веществом, которое разлагается ферментом, называемым уреазой, в соответствии с реакцией:



В результате образования продуктов при протекании этой реакции изменяется pH раствора (раствор становится более щелочным), и, контролируя величину pH с помощью соответствующего электрода, можно оценить начальное количество мочевины.

Другим примером может служить оксалат оксидаза, которая в присутствии кислорода окисляет щавелевую кислоту ( $\text{HO}_2\text{C} - \text{CO}_2\text{H}$ ) до двух молекул углекислого газа  $\text{CO}_2$  и одной молекулы пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Работа этого фермента, адсорбированного в мембране, может быть точно проконтролирована с помощью электрода, селективного по диоксиду углерода.

### 15.3.2. Амперометрические сенсоры

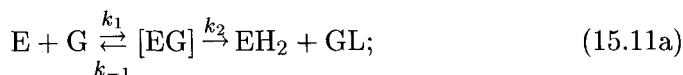
Эти сенсоры получили наибольшее распространение. Концептуально они близки к электродам из угольной пасты. Наиболее общей является конструкция в виде прямого сенсора или всех необходимых для его функционирования элементов, пришитых (привитой полимеризацией) непосредственно к электроду. В этой главе мы рассмотрим два примера этого типа сенсоров.

а) Сенсоры на глюкозу

Механизм

Наиболее типичный пример относится к сенсорам на глюкозу, которые работают с ферментом глюкозооксидазой (ГОД), пришитой к электроду, и редокс-медиатором, действующим как ко-фактор фермента.

ГОД действует в соответствии с нижеприведенным механизмом:



Здесь E — фермент; G — глюкоза; EG — аддукт фермент-глюкоза; GL — глютонолактон; EH<sub>2</sub> — восстановленная форма фермента; P и Q — соответственно восстановленная и окисленная формы медиатора.

Первое уравнение определяет действие самого фермента, а второе — его регенерацию окисленной формой редокс-медиатора. Последнее уравнение показывает, как медиатор регенерируется на электроде. В природе естественным медиатором ГОД является кислород, но она может быть окислена целым рядом мягких одноэлектронных окислителей, таких как ферроцен, или двухэлектронных, таких как хиноны. Когда такие медиаторы вводятся в модифицированный ГОД электрод, они генерируют ток окисления, который свидетельствует о работе фермента и заодно о количестве имеющейся в растворе глюкозы (при правильно подобранных условиях эксперимента).

Биоэлектрод с ГОД должен в любом случае включать два активных компонента — фермент и медиатор, быть проницаемым для субстрата (глюкозы), обеспечивать высокую подвижность субстрата и медиатора и лимитирование тока потоком глюкозы.

Это может быть реализовано при условии избытка одновременно и фермента, и медиатора. Благоприятным моментом является тот факт, что реакции ГОД, за исключением первой стадии, являются быстрыми. Поэтому достаточно сделать так, чтобы две первые реакции были более быстрыми, по сравнению с процессом диффузионного подвода глюкозы. Тогда диффузионный поток и будет лимитирующим фактором, который ограничивает ток и, таким образом, определяет показания сенсора.

Эта ситуация была реализована, например, на электроде из угольной пасты, содержащем одновременно глюкозу, ферроцен (достаточно гидрофобный, чтобы находиться в пасте) и нафион для улучшения ионной проводимости. Другой пример — включение активных элементов в приготовленный *in situ* силикагель.

Анализ измеряемого тока<sup>6</sup>

Расходование медиатора в классической реакции ферментативной кинетики, совмещенной с электрохимической регенерацией (с помощью ГОД), подчиняется уравнению:

$$\frac{\partial [Q]}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 [Q]}{\partial t^2} \right) - \frac{2k_3 C_E^0 [Q]}{1 + k_3 \left( \frac{1}{k_2} + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1 k_2 [G]} \right) [Q]}. \quad (15.12)$$

Здесь  $C_E^0$  — начальная концентрация фермента;  $k_i$  — константы скорости (см. уравнение (5.11)).

Первое слагаемое в правой части связано с переносом субстрата (уравнение Фика). Второе слагаемое, содержащее константы скорости, связано с кинетикой реакций и следует из так называемого уравнения Ментен–Михаэлиса (Menten–Michaelis), которое описывает расход медиатора в многостадийном процессе с участием фермента (описанном в системе уравнений (15.11)). Полный анализ этого механизма был выполнен с помощью сложных компьютерных расчетов. Нас же интересует ситуация, когда начальная концентрация медиатора относительно низка, а глюкозы — достаточно высока для того, чтобы второй член суммы в знаменателе (в который входят константы скорости) был значительно меньше единицы. Анализ приводит тогда к так называемому псевдопервому порядку, который описывается следующим упрощенным уравнением:

$$\frac{\partial [Q]}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 [Q]}{\partial t^2} \right) - 2k_3 C_E^0 [Q].$$

По виду это уравнение близко к уравнению, описывающему классический ЭХ (ЕС) механизм (см. подпараграф 13.1.4), за исключением регенерации медиатора на электроде. Кривые циклической вольтамперометрии при наличии в растворе глюкозы имеют вид волны, и можно показать, что соотношение токов зависит только от характеристического параметра  $\lambda$ , определяемого как:

$$\lambda = \frac{2k_3 C_E^0}{v}.$$

В качестве проверки можно использовать следующее отношение, связывающее нормированное соотношение токов площадки  $i^{\ell}$  и пика  $i_p^0$  (в отсутствие глюкозы) и параметр  $\lambda$ :

$$\frac{i^{\ell}}{i_p^0} = \frac{\lambda^{1/2}}{0,446}.$$

## б) Сенсоры на основе системы биотин-авидин

<sup>6</sup>См. С. Bourdillon, С. Demaille, J. Moiroux, M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 2, 1993.



Биотин (или витамин В<sub>1</sub>) — это небольшая молекула, формула которой приведена на рис. 15.11.

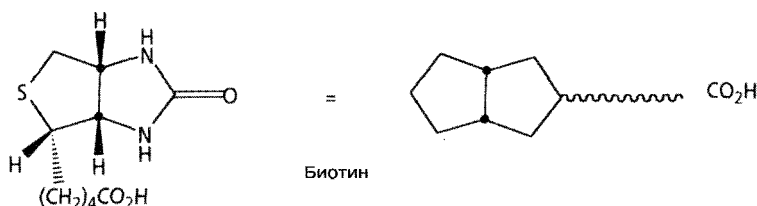


Рис. 15.11. Структура биотина (витамина В<sub>1</sub>)

Биотин может быть модифицирован, например, тиолом, который способен необратимо фиксироваться на золотом электроде. Пример этого типа модификации приведен на рис. 15.12.

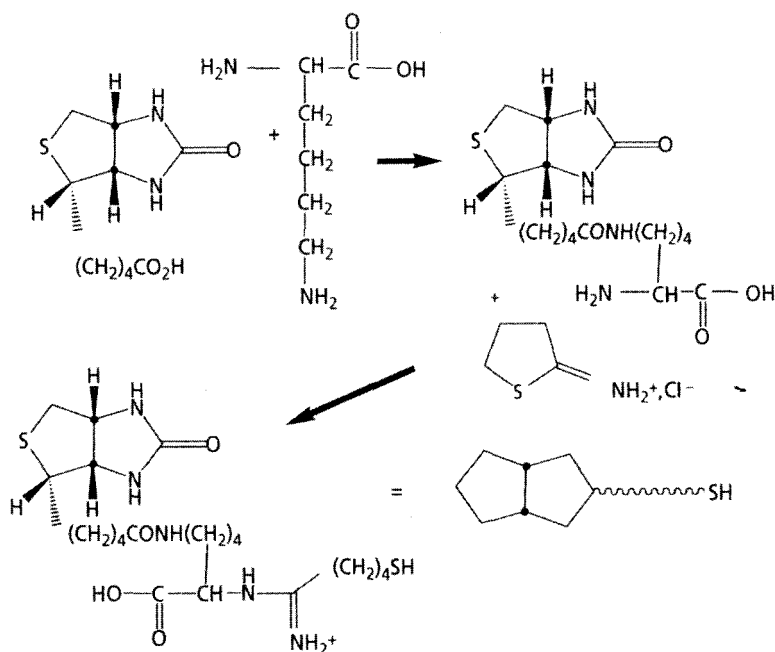


Рис. 15.12. Функционализация биотина

Биотин обладает свойством необратимо взаимодействовать и образовывать прочный комплекс с авидином — крупной белковой молекулой (рис. 15.13).

Авидин имеет еще три положения, доступных для образования комплексов с другими белками, например антителами (рис. 15.13). Принцип

самого простого сенсора состоит в следующем (рис. 15.14).

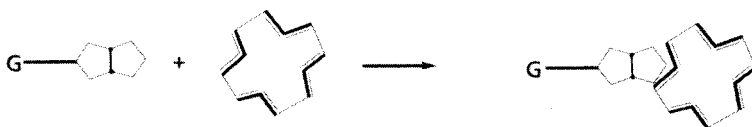


Рис. 15.13. Образование связи биотин-авидин

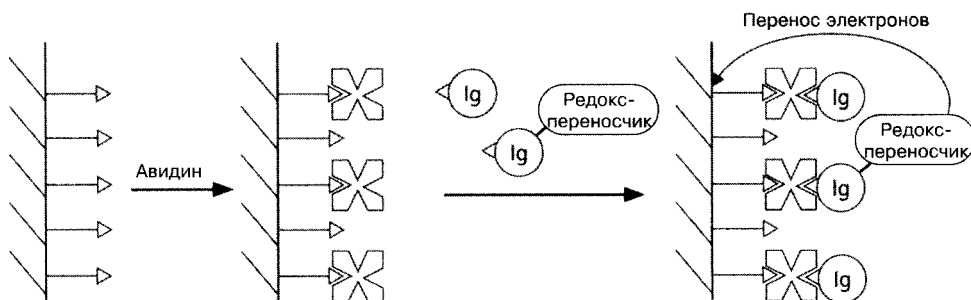


Рис. 15.14. Способ использования биотинированного электрода

Прежде всего, следует модифицировать электрод монослоем биотина, который затем образует комплекс с авидином. Из-за стерических затруднений на электроде обычно одна из позиций авидина нереакционноспособна. Прочие же остаются доступными для фиксации, например антител.

Для детектирования и количественного определения антител в анализируемой пробе нужно иметь небольшое количество анализируемого вещества, содержащего субстрат, функционализированный электроактивным веществом (например, ферроценом). Доля субстрата, фиксирующегося на электроде, пропорциональна содержанию антител в растворе и может быть определена любым электрохимическим методом<sup>7</sup> (например, циклической или дифференциальной вольтамперометрией).

Одним из недостатков этого метода анализа, кстати очень чувствительного, является то, что электронный перенос между редокс-переносчиком и электродом часто оказывается затрудненным из-за их взаимной удаленности, но подвижность часто устраняет этот недостаток. Тем не менее иногда предпочитают использовать для детектирования флуоресцентный сенсор. Были разработаны также более совершенные системы, например многослойные.

Разумеется, в рамках данного раздела невозможно дать исчерпывающую картину многочисленных современных электрохимических сенсоров

<sup>7</sup>Для увеличения чувствительности предпочтительно использовать метод с наложением потенциала.

и биосенсоров, тем более что ежегодно появляются новые устройства. Эта сфера деятельности хорошо развита. Мы надеемся, однако, что нам удалось показать крупными мазками, как работают электрохимические сенсоры, а также представить достаточно детально наиболее важные семейства сенсоров этого типа. Следует, однако, отметить, что еще более развитой является область оптических сенсоров, в особенности флуоресцентных. Заинтересованный читатель найдет немало более полных монографий по данному вопросу, но они обычно лишь в небольшой степени касаются электрохимических сенсоров.

## Литература

- BRETT C. M. A., BRETT A. M. O. — *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*. Oxford Science Publications, chap. 13–14, 1993.
- COSTNER S. — «*Biomolecule immobilization on electrode surfaces by entrapment or attachment to electrochemically polymerized films. A review*». *Biosens. Bioelectron.*, 14, 443, 1999.
- EGGINS B. R. — *Chemical Sensors and Biosensors*. ANTS Collection. J. Wiley and Sons, 2002.
- FABRY P. — *L'actualite Chimique*. 279, 39, 2004; *ibid*, 280 — 81, 96, 2004.
- LABBE P., MOIROUX J., BOURDILLON C. — *L'actualite Chimique*. Societe Francaise de Chimie, 8–9, 78–84, 1998.
- SKOOG, WEST, HOLLER — *Chimie analytique*. De Boeck, 1997.

## Приложения

### П. I. Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных пар в водных растворах при 25 °С

Индексы: (s) — твердый; (l) — жидкий; (g) — газ. При отсутствии индекса вид рассматривается как растворенный в воде.

Элемент	Редокс-пара	$E^\circ$ , В (см. СВЭ <sup>1</sup> )
Алюминий (Al)	$Al^{3+}/Al^+$	-2,76
	$Al^{3+}/Al_{(s)}$	-1,66
Серебро (Ag)	$Ag^+/Ag_{(s)}$	0,80
Мышьяк (As)	$H_3AsO_4/HAsO_2$	0,56
Азот (N)	$NO_3^-/HNO_2$	0,94
	$NO_3^-/NO_{(g)}$	0,96
	$NO_3^-/N_2O_{4(g)}$	0,80
	$HNO_2/NO_{(g)}$	0,98
Барий (Ba)	$Ba^{2+}/Ba_{(s)}$	-2,91
Бериллий (Be)	$Be^{2+}/Be_{(s)}$	-1,85
Бор (B)	$H_3BO_3/B_{(s)}$	-0,87
Бром (Br)	$BrO_4^-/BrO_3^-$	1,76
	$BrO_3^-/Br_2$	1,50
	$HBrO/Br_2$	1,60
	$Br_{2aq}/Br^-$	1,08
Кадмий (Cd)	$Cd^{2+}/Cd_{(s)}$	-0,40
Кальций (Ca)	$Ca^{2+}/Ca_{(s)}$	-2,87
Углерод (C)	$CO_{2(g)}/H_2C_2O_4$	-0,49
	$CO_{2(g)}/CO_{(g)}$	-0,12
	$CO_{2(g)}/HCO_2H$	-0,20
Церий (Ce)	$Ce^{4+}/Ce^{3+}$	1,44
Хлор (Cl)	$ClO_4^-/ClO_3^-$	1,19
	$ClO_3^-/HClO_2$	1,21
	$ClO_3^-/Cl_{2(g)}$	1,47
	$HClO/Cl_{2(g)}$	1,63
	$Cl_{2(g)}/Cl^-$	1,36
Хром (Cr)	$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	1,33
	$Cr^{3+}/Cr_{(s)}$	-0,74

<sup>1</sup>Стандартный водородный электрод.

Элемент	Редокс-пара	$E^\circ$ , В (см. СВЭ)
Хром (Cr)	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	1,33
	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_{(s)}$	-0,74
Медь (Cu)	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$	0,34
	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	0,17
	$\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}$	0,52
Свинец (Sn)	$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	0,14
	$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_{(s)}$	-0,14
Элемент	Редокс-пара	$E^\circ$ , В (см. СВЭ)
Железо (Fe)	$\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}$	2,20
	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	0,77
	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}$	-0,44
Фтор (F)	$\text{F}_{2(g)}/\text{F}^-$	2,87
Водород (H)	$\text{H}_{2(g)}/\text{H}^-$	-2,25
	$\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}$	0,00
Йод (I)	$\text{IO}_3^-/\text{I}_{2(s)}$	1,19
	$\text{HIO}/\text{I}^-$	0,99
	$\text{I}_{2aq}/\text{I}^-$	0,62
	$\text{I}_{2(s)}/\text{I}^-$	0,53
Литий (Li)	$\text{Li}^+/\text{Li}_{(s)}$	-3,30
Магний (Mg)	$\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}_{(s)}$	-2,37
Марганец (Mn)	$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$	0,57
	$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_{2(s)}$	1,68
	$\text{MnO}^-/\text{Mn}^{2+}$	1,51
	$\text{MnO}_{2(s)}/\text{Mn}^{2+}$	1,23
	$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}_{(s)}$	-1,17
Ртуть (Hg)	$\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$	0,91
	$\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_{(l)}$	0,79
Никель (Ni)	$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}_{(s)}$	-0,25
Кислород (O)	$\text{O}_{3(g)}/\text{O}_{2(g)}$	2,07
	$\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_2$	0,69
	$\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}$	1,23
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	1,77
Фосфор (P)	$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_3$	-0,28
	$\text{H}_3\text{PO}_3/\text{H}_3\text{PO}_2$	-0,50
	$\text{H}_3\text{PO}_2/\text{P}_{4(s)}$	-0,51
	$\text{P}_{4(s)}/\text{PH}_{3(g)}$	0,06
Платина (Pt)	$\text{PtCl}_4^{2-}/\text{Pt}_{(s)}$	0,73

Элемент	Редокс-пара	$E^\circ$ , В (см. СВЭ)
Свинец (Pb)	$PbO_{2(s)}/Pb^{2+}$	1,45
	$Pb_3O_{4(s)}/PbO_{(s)}$	0,25
	$Pb^{2+}/Pb_{(s)}$	-0,13
Калий (K)	$K^+/K_{(s)}$	-2,92
Натрий (Na)	$Na^+/Na_{(s)}$	-2,71
Сера (S)	$S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$	2,00
	$SO_4^{2-}/H_2SO_3$	0,17
	$H_2SO_3/S_2O_3^{2-}$	0,40
	$H_2SO_3/S_{(s)}$	0,45
	$S_2O_3^{2-}/S_{(s)}$	0,50
	$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$	0,09
	$S_{(s)}/S^{2-}$	-0,48
	$S_{(s)}/H_2S_{aq}$	0,14
Цинк (Zn)	$Zn^{2+}/Zn_{(s)}$	-0,76

П.2. Произведения растворимости при 298 К  
некоторых твердых веществ

Твердое вещество	$pK_s$	Твердое вещество	$pK_s$
AgOH	7,7	Ca(OH) <sub>2</sub>	5,3
AgCl	9,7	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,6
AgBr	12,3	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	26,0
AgI	16,1	CaSO <sub>3</sub>	6,5
AgCH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	2,7	CaSO <sub>4</sub>	4,6
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	11,9	CaCO <sub>3</sub>	8,4
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	15,8	Cr(OH) <sub>3</sub>	31,0
AgSCN	12,0	Co(OH) <sub>2</sub>	14,8
Ag <sub>2</sub> S	49,2	CuCl	6,7
Al(OH) <sub>3</sub>	32,3	CuI	12,0
Ba(OH) <sub>2</sub>	2,3	Cu(OH) <sub>2</sub>	18,5
BaCO <sub>3</sub>	8,3	CuS	35,2
BaSO <sub>4</sub>	10,0	CuOH	14,0
Fe(OH) <sub>2</sub>	15,1	Ni(OH) <sub>2</sub>	17,2
FeS	17,2	NiS	18,5
Fe(OH) <sub>3</sub>	38,6	Pb(OH) <sub>2</sub>	16,1
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	17,9	PbCl <sub>2</sub>	4,8

Твердое вещество	$pK_s$	Твердое вещество	$pK_s$
$Hg_2I_2$	28,4	$PbI_2$	8,2
$Hg_2SO_4$	6,1	$PbC_2O_4$	10,5
$Hg(OH)_2$	25,4	$PbCrO_4$	13,8
$HgS$	52,0	$PbS$	26,2
$Mn(OH)_2$	10,7	$PbSO_4$	7,8
$MgC_2O_4$	4,1	$Zn(OH)_2$ кристалл	16,9
$MgCO_3$	5,0	$ZnS$ (обманка)	23,8
$Mg(OH)_2$	12,7	$MnS$ (розовый)	9,6

### П.3. Константы кислотности некоторых кислотно-щелочных пар в растворе при 298 К

Кислота	Основание	$pK_A$	Кислота	Основание	$pK_A$
$H_3O^+$	$H_2O$	0,0	$NH_3OH^+$	$NH_2OH$	6,0
$CHCl_2COOH$	$CCl_3COO^-$	0,7	$CO_2$	$HCO_3^-$	6,4
$CHCl_2COOH$	$CHClCOO^-$	1,2	$H_2S$	$HS^-$	7,0
$H_2C_2O_4$	$HC_2O_4^-$	1,2	$H_2PO_4^{2-}$	$HPO_4^-$	7,2
$SO_2$	$HSO_3^-$	1,9	$HSO_3^-$	$SO_3^{2-}$	7,3
$HSO_4^-$	$SO_4^{2-}$	2,0	$HClO$	$ClO^-$	7,5
$H_3PO_4$	$H_2PO_4^-$	2,1	$NH_4^+$	$NH_3$	9,2
$CH_2ClCOOH$	$CH_2ClCOO^-$	2,9	$NCH$	$CN^-$	9,3
$HF$	$F^-$	3,2	$C_6H_5OH$	$C_6H_5O^-$	9,9
$HNO_2$	$NO_2^-$	3,3	$HCO_3^-$	$CO_3^{2-}$	10,3
$HCOOH$	$HCOO^-$	3,8	$(C_2H_5)_3NH^+$	$(C_2H_5)_3NH^+$	10,9
$C_6H_5COOH$	$C_6H_5COO^-$	4,2	$HPO_4^{2-}$	$PO_4^{3-}$	12,4
$HC_2O_4^-$	$C_2O_4^{2-}$	4,3	$HS^-$	$S^{2-}$	13,0
$C_6H_5NH_3^+$	$C_6H_5NH_2$	4,6	$H_2O$	$OH^-$	14,0
$CH_3COOH$	$CH_3COO^-$	4,8			

### П.4. Константы устойчивости комплексных соединений при 298 К

Ион	Лиганд	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$	$\lg \beta_4$	$\lg \beta_5$	$\lg \beta_6$
Al <sup>3+</sup>	Фтора F <sup>-</sup>	6,1	11,1	15,0	17,7	19,4	19,7
	Гидроок. OH <sup>-</sup>				33,3		
	ЭДТА*	16,3					
Ag <sup>+</sup>	Аммиакат NH <sup>3</sup>	3,4	7,4				
	Цианид CN <sup>-</sup>		21,1	21,8	20,7		
	Тиоциан. SCN <sup>-</sup>	7,6	9,1	10,1			
	Тиосульф. S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	8,8	13,5				
	Этилендиамин	4,7	7,7				
	ЭДТА	7,3					
Ba <sup>2+</sup> ЭДТА	7,8						
Ca <sup>2+</sup> ЭДТА	10,7						
Черный эриохром	5,4						
Cd <sup>2+</sup> ЭДТА	16,6						
Cr <sup>3+</sup> ЭДТА	24,0						
Аммиакат меди (I)	5,9	10,8					
Цианид CN <sup>-</sup>		24,0	28,6	30,3			
Тиоциан. SCN <sup>-</sup>		11,0					
Тиосульф. S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	10,3	12,2	13,8				
Cu <sup>2+</sup> Аммиакат NH <sub>3</sub>	4,1	7,6	10,5	12,6			
Хлоро Cl <sup>-</sup>	0,1	-0,5					
Тиоциан. SCN <sup>-</sup>	1,7	2,5	2,7	3,0			
ЭДТА	18,8						
Fe <sup>2+</sup> <sub>Хлоро</sub> Cl <sup>-</sup>	0,4						
1,10 Фенантролин	5,8	11,1	21,1				
Тиоциан. SCN <sup>-</sup>	1,3						
ЭДТА	14,3						
Fe <sup>3+</sup> <sub>Хлоро</sub> Cl <sup>-</sup>	0,6	0,7	-0,7				
Фтора F <sup>-</sup>	5,2	9,2	11,9				
Оксалато C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8,0	14,3	18,5				
1,10 Фенантролин			14,0	16,3			
Сульфат SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4,0	5,4					
Тиоциан. SCN <sup>-</sup>	2	3,3					
ЭДТА	21,9						
Hg <sup>2+</sup> <sub>Циано</sub> CN <sup>-</sup>	18,0	34,7	38,5	41,5			



Ион	Лиганд	lg $\beta_1$	lg $\beta_2$	lg $\beta_3$	lg $\beta_4$	lg $\beta_5$	lg $\beta_6$
Иодо $I^-$	12,9	23,8	27,6	29,8			
Тиоциан. $SCN^-$		16,1	19,0	20,9			
ЭДТА	21,9						
$Mg_{ЭДТА}^{2+}$	8,7						
Черный эриохром	7,0						
Ni аммиакат	2,7	4,9	6,6	7,8	8,5	8,5	
Циано $CN^-$				31,3			
ЭДТА	18,6						
$Pb^{2+}$ Гидроок. $OH^-$	6,2	10,3		13,3			
ЭДТА	18,0						
$Ti_{ЭДТА}^{3+}$	38,0						
$Zn^{2+}$ Аммин $NH_3$	2,3	7,0	9,1	31,3			
Гидроок. $OH^-$	4,4	14,4	15,5				
ЭДТА	16,7						

П.5. Эквивалентные ионные молярные проводимости  $\lambda_k^\circ$  (мСм · м<sup>2</sup>/моль) при бесконечном разведении водного раствора при 25 °С

Катион	$H^+$	$Na^+$	$Li^+$	$K^+$	$NH_4^+$	$Ag^+$	$Ba^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Co^{2+}$	$Cu^{2+}$
$\lambda_k^\circ$	34,96	5,01	3,87	7,35	7,35	6,19	6,37	5,94	5,4	5,5	3,36

Катион	$Fe^{2+}$	$Hg^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Mn^{2*}$	$Ni^{2+}$	$Pb^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Al^{3+}$	$Fe^{3+}$	$Ce^{3+}$	$Cr^{3+}$
$\lambda_k^\circ$	5,4	6,36	5,31	5,35	4,96	7,1	5,28	6,1	6,8	6,98	6,7

Анион	$OH^-$	$F^-$	$Cl^-$	$Br^-$	$I^-$	$CN^-$	$NO_2^-$
$\lambda_k^\circ$	19,8	5,54	7,63	7,81	7,68	7,8	7,18

Анион	$NO_3^-$	$ClO_4^-$	$HS^-$	$HSO_3^-$	$HSO_4^-$	$MnO_4^-$	$HCO_3^-$
$\lambda_k^\circ$	7,14	6,73	6,5	5	5	6,13	4,45

Анион	$CH_3COO^-$	$H_2PO_4^-$	$CO_3^{2-}$	$C_2O_4^{2-}$	$HPO_4^{2-}$	$SO_3^{2-}$	$SO_4^{2-}$
$\lambda_k^\circ$	4,09	3,3	6,93	7,41	5,7	7,99	8

Анион	$S_2O_3^{2-}$	$PO_4^{3-}$	$Fe(CN)_6^{3-}$	$Fe(CN)_6^{4-}$
$\lambda_k^\circ$	8,5	9,28	10,09	11,04

## П.6. Преобразование Лапласа

### Определение

Преобразование Лапласа является математическим инструментом, позволяющим перейти от пространства дифференцируемых функций к пространству многочленов и обратно, как к изображениям. Они позволяют решать уравнения, в которых частные производные двух (или более, но задача станет очень сложной) переменных связаны, как в обычном в электрохимии уравнении Фика.

По определению, мы преобразуем функцию переменной  $t$ , т. е.  $f(t)$ , в функцию  $F(s)$  переменной  $s$ :

$$TL[f(t)] = F(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} f(t) dt.$$

Существуют некоторые условия для функции  $f$ , позволяющие выполнять такое преобразование. Например, наиболее важными ограничениями являются достаточно медленное возрастание функции, чтобы интеграл был сходящимся при стремлении положительного аргумента к бесконечности.

### Свойства преобразования Лапласа

- Оно линейно, т. е. при скалярах  $a$  и  $b$  преобразования Лапласа  $F$  и  $G$  и функции  $f$  и  $g$  связаны соотношением:

$$TL[af(t) + bg(t)] = aF(s) + bG(s).$$

- Преобразования Лапласа производных функций являются многочленами преобразования исходной функции. Например:

$$TL\left[\frac{\partial^n f(t)}{\partial t^n}\right] = s^n F(s) - s^{n-1} f(0) - s^{n-2} f'(0) - \dots - f^{(n-1)}(0),$$

т. е. для первой производной:

$$TL\left[\frac{df(t)}{dt}\right] = sF(s) - f(0).$$

Наиболее распространенные преобразования Лапласа:

Функция $f(t)$	Преобразование $F(s)$
$K = \text{const}$	$K/s$
$\exp(-at)$	$1/(a + s)$
$\sin(at)$	$a/(a^2 + s^2)$
$\cos(at)$	$s/(a^2 + s^2)$
$\text{sh}(at)$	$a/(s^2 - a^2)$
$\text{ch}(at)$	$s/(s^2 - a^2)$
$t$	$1/s^2$
$t^{(n-1)}/(n-1)!$	$1/s^n$
$(\pi t)^{-1/2}$	$1/s^{1/2}$
$\text{erfc}\left(\frac{x}{2(ft)^{1/2}}\right)$	$e^{-\beta x}$ , где $\beta = (s/k)^{1/2}$

*Пример решения простой задачи с помощью преобразования Лапласа: источник гармонических колебаний*

Рассмотрим уравнение такого источника (например, масса  $m$ , закрепленная на конце пружины, при нулевой начальной скорости и отклонении  $x^\circ$  от положения равновесия). Имеем:

$$m \left( \frac{d^2 x(t)}{dt^2} \right) = -kx.$$

Это уравнение может быть решено с использованием преобразования Лапласа.

Пусть  $X$  есть преобразование Лапласа переменной  $x$ :

$$s^2 X - sx(0) - \left( \frac{dx}{dt} \right) (0) = \left( \frac{-k}{m} \right) x.$$

Поскольку  $\left( \frac{dx}{dt} \right)_{(0)} = 0$  и  $x(0) = x^\circ$  (по определению), то:

$$s^2 X - sx^\circ = \left( \frac{-k}{m} \right) x.$$

Пусть еще:

$$X = \frac{x^\circ s}{s^2 - \left( \frac{k}{m} \right)}.$$

Тогда достаточно обратиться к таблице преобразований, чтобы найти обратное преобразование, которое и является хорошо известным классическим решением:

$$x(t) = x^\circ \cos \left[ \left( \frac{k}{m} \right)^{1/2} t \right].$$

# Предметный указатель

- адатом, 102
- адиподинитрил, 50
- аккумулятор, 50
  - свинцовый, 226
- алюминий, 309
- амперометрия, 187
- анион-радикал, 297
- анод, 49
- аппроксимация Тафеля, 137
- аэрация дифференциальная, 258
  
- барьер потенциальный, 99
- батарея
  - литиевая, 232
  - щелочная, 231
- биосенсор, 343
  
- вольтамперометрия, 182
  - циклическая, 208
- восстановитель, 30
- восстановление, 30
  
- гальвани-потенциал, 41, 78
- гальваностат, 154
- глинозем, 309
  
- деполяризатор, 179
- диаграмма
  - Пурбэ, 89, 244
  - Эванса, 255
- диафрагма, 320, 332
- дипольный момент, 55
- диффузия, 113
  - стационарная, 184
  - сферическая, 124
- длина
  - Дебая, 72
  - дебаевская, 65
  
- емкость дифференциальная, 72
  
- железо, 317
  
- закон
  - Нернста, 79
  - Фика
    - второй, 206
    - разведения, 63
- заместитель, 289
- защита катодная, 263
- золото, 317
  
- ингибитор коррозии, 264
- ион-радикалы, 284
- иономер, 341
  
- катод, 49
- комплекс активированный, 92
- конвекция, 113
- кондуктометр, 60
- константа скорости, 92, 93
  - стандартная, 101
- коррозия, 241
  - гальваническая, 257
  - неравномерная, 256
- коэффициент
  - Тафеля, 254
  - активности, 66
  - переноса, 99
- кривая
  - поляризационная, 140
  - электрокапиллярная, 75
- кулонометр, 173
- кулонометрия, 156, 171
  
- линейная развертка потенциала, 208
- литий, 314
  
- манганат, 331
- марганец, 307
- массоперенос, 126
- медь, 302
- мембрана, 320
  - стеклянная, 336
  - твердая, 338

- миграция, 114
- микроэлектрод, 182
- микроэлектролиз, 156
- модель
  - Гельмгольца, 70
  - Маркуса, 105
- молекулярность реакции, 92
- напряжение элемента, 46
- натрий, 312
- необратимость системы, 138
- никель, 306
- окисление, 30
- окислитель, 30
- омическое падение напряжения, 154
- перенапряжение, 320
- перенос
  - вещества, 126
  - заряда, 126
- перманганат, 331
- платина, 317
- плоскость Гельмгольца
  - внешняя, 74
  - внутренняя, 73
- плотность тока, 94
- подвижность, 58
  - электрическая, 115
- покрытия металлические, 260
- полимер, 292
- полуячейка, 50
- поляризация, 136
- полярограмма, 190
- полярография, 187
  - переменнотоковая, 199
  - с накоплением, 200
- порядок реакции, 92
- постоянная ячейки, 60
- потенциал
  - абсолютный, 39, 45
  - внешний, 40
  - внутренний, 40
  - диффузионный, 46
  - мембранный, 334
  - поверхностный, 40
  - полуволны, 141
  - равновесный, 80
  - химический, 42, 76
  - электрохимический, 43
    - электрона, 43
- потенциометрия, 158
  - классическая, 159
- потенциостат, 150
- поток предельный, 122
- преобразование Лапласа, 274
- принцип Франка – Кондона, 105
- проводимость
  - ионная, 60
  - молярная, 117
  - электрическая, 60
- процесс
  - нефарадеевский, 69
  - самопроизвольный, 84
  - фарадеевский, 68
- равновесие химическое, 76
- радиус экранирования, 66
- развертка потенциала, 153
- рафинирование, 50
- реакция
  - окислительно-восстановительная, 31
  - предшествующая химическая, 203
  - сопряженная, 255
  - электрохимическая, 31
- редокс-потенциал, 83
- ртуть, 324
- свинец, 316
- связь водородная, 57
- серебро, 317
- сила ионная, 63
- система
  - квазиобратимая, 128
  - необратимая, 139
  - обратимая, 131, 197
  - смешанная, 128
  - электрохимическая необратимая, 198
- скорость коррозии, 243

- слой  
диффузионный, 122  
диффузный, 71  
плотный, 73  
электрический  
двойной, 70
- сода, 319
- солевой мостик, 227
- сопротивление поляризационное, 137
- состояние стандартное, 76
- сплав, 315
- степень окисления, 37
- стойкость коррозионная, 242
- теория Дебая – Хюккеля, 64
- тефлон, 333
- титрование, 157
- ток  
обмена, 136  
предельный, 143
- толщина диффузионного слоя, 121
- ультрамикроэлектрод, 125, 185
- уравнение  
Ильковича, 191  
Котрелла, 190  
Левича, 184  
Нернста, 79, 276  
Нернста – Планка, 184  
Никольского, 336  
Фика, 116  
сохранения вещества, 120
- уровень Ферми, 39
- устойчивость термодинамическая, 250
- фтор, 331
- хлор, 319
- хром, 307
- хроноамперометрия, 208
- цинк, 304
- частица  
электроактивная, 265
- числа  
переноса, 58
- число переноса, 118
- электрогравиметрия, 155
- электрод, 39, 144  
вращающийся, 272  
дисковый, 183  
вспомогательный, 151  
индикаторный, 144  
каломельный, 148  
капающий ртутный (КРЭ), 187  
первого рода, 149  
рабочий, 151  
сравнения, 144  
хлорид-серебряный, 148
- электродвижущая сила, 46
- электрокатализ, 299
- электролиз, 50
- электролизер, 49
- электролит, 52  
сильный, 52  
слабый, 52  
фоновый, 119
- электролитическое соединение, 45
- электрополимеризация, 292
- электрохимическая десорбция, 102
- электрохимическая цепь, 48
- электрохимия, 28
- элемент  
Даниэля, 226  
Лекланше, 230  
гальванический, 45  
концентрационный, 84  
топливный, 238
- энергия активации, 93

Заявки на книги присылайте по адресу:  
125319 Москва, а/я 594  
Издательство «Техносфера»  
e-mail: [knigi@technosphaera.ru](mailto:knigi@technosphaera.ru)  
[sales@technosphaera.ru](mailto:sales@technosphaera.ru)  
факс: (495) 956 33 46

В заявке обязательно указывайте  
свой почтовый адрес!

Подробная информация о книгах на сайте  
<http://www.technosphaera.ru>

**Фабьен Миомандр, Саид Садки, Пьер Одебер, Рашель Меалле-Рено**

### **Электрохимия**

Компьютерная верстка – С. А. Кулешов  
Корректор – О. Ч. Кохановская  
Дизайн книжных серий – С. Ю. Биричев  
Дизайн – И. А. Куколева  
Выпускающий редактор – О. Н. Кулешова  
Ответственный за выпуск – С. В. Зинюк

---

Формат 70x100/16. Печать офсетная.  
Гарнитура Computer modern LaTeX  
Печ. л. 22,5. Тираж 3000 экз. (1-й завод 1500 экз.) Зак. № 2825.  
Бумага офсет №1, плотность 65г/м<sup>2</sup>

---

Издательство «Техносфера»  
125319, Москва, ул. Краснопролетарская, д.16, стр.2

---

Диапозитивы изготовлены ООО «Европолиграфик»

Отпечатано с готового оригинал-макета  
в ООО ПФ «Полиграф-Книга».  
160001, г. Вологда, ул. Челюскинцев, 3.  
Тел.: (8172) 72-55-31, 72-61-75.

# МИР ХИМИИ

Ф. МИОМАНДР, С. САДКИ,  
П. ОДЕБЕР, Р. МЕАЛЛЕ-РЕНО

## Электрохимия



ФАБЬЕН МИОМАНДР – ДОЦЕНТ  
НАЦИОНАЛЬНОЙ НАУЧНОЙ  
ШКОЛЫ В КАШАНЕ,  
САИД САДКИ – ПРОФЕССОР  
УНИВЕРСИТЕТА ЖОЗЕФА ФУРЬЕ  
В ГРЕНОБЛЕ,  
ПЬЕР ОДЕБЕР – ПРОФЕССОР  
НАЦИОНАЛЬНОЙ НАУЧНОЙ  
ШКОЛЫ В КАШАНЕ,  
РАШЕЛЬ МЕАЛЛЕ-РЕНО –  
ПРОФЕССОР НАЦИОНАЛЬНОЙ  
НАУЧНОЙ ШКОЛЫ В КАШАНЕ

ВСЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ –  
ОТ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ  
ДО ПРАКТИЧЕСКОГО  
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ



интернет-магазин  
**OZON.RU**



28843370

ISBN 978-5-94836-160-4



9 785948 361604 >



ТЕХНОСФЕРА