

## СОПРЯЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

© 2001 г. И.К. Маршаков

Воронежский государственный университет

Определены условия применения принципа независимости электрохимических процессов. Рассмотрены случаи отклонения от этого принципа из-за взаимного влияния электродных процессов через общую частицу. Даны представления о химическом сопряжении электрохимических реакций. Особое внимание уделено случаю, когда наблюдается перенос свободной энергии через общую частицу от одной реакции к другой. В результате вторая реакция может пойти в направлении противоположном тому, в котором она протекает в отсутствие первой.

Первое упоминание о взаимном влиянии (сопряжении) химических реакций, видимо, относится к середине XIX века [1]. Особый интерес вызывает явление химической индукции, когда одна из реакций (первичная) вызывает протекание другой (вторичной), которая в отсутствие первичной реакции невозможна. Так, сернистая кислота  $H_2SO_3$  легко окисляется бромноватой кислотой  $HBrO_3$ , а мышьяковистая кислота  $H_3AsO_3$  устойчива к такому окислителю. Если же взять смесь кислот  $H_2SO_3$  и  $H_3AsO_3$ , то обе они окисляются  $HBrO_3$ . В этом примере первичная реакция  $H_2SO_3$  с  $HBrO_3$  запускает и поддерживает в своем течении вторичную реакцию окисления  $H_3AsO_3$ .

Согласно второму началу термодинамики при  $p, T = \text{const}$  химическая реакция может протекать самопроизвольно только когда свободная энергия Гиббса убывает. В случае сопряженных химических реакций общее промежуточное вещество объединяет обе реакции в едином механизме, и тогда направление процесса определяется суммарным изменением свободной энергии Гиббса для сопряженных реакций. Поэтому даже если для одной из них свободная энергия будет возрастать, то ее протекание окажется возможным за счет частичного использования свободной энергии сопряженного процесса. Взаимовлияние реакций с передачей свободной энергии достаточно хорошо изучено в биохимических процессах.

В электрохимии также известны многочисленные случаи сопряжения [2]. В настоящей статье рассмотрим взаимное влияние электрохимических процессов, связующим звеном которых являются частицы, образующиеся в одной реакции и затем участвующие в другой. Такими частицами могут быть электроны, промежуточные вещества или квази-частицы (вакансии). До недавнего времени в электрохимии совместно протекающие

реакции на одном электроде обычно рассматривались как независимые (принцип независимости электродных процессов). Поэтому вначале рассмотрим этот принцип.

### ПРИНЦИП НЕЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

Этот принцип был сформулирован в начале нынешнего века. Согласно ему механизм и скорости электрохимических реакций остаются одними и теми же независимо от того, протекают эти реакции на одном электроде или на разных. Это в свою очередь означает, что сила электрического тока, являющегося результатом нескольких электрохимических превращений, будет равна сумме токов, которые наблюдаются на отдельных электродах (закон аддитивности).

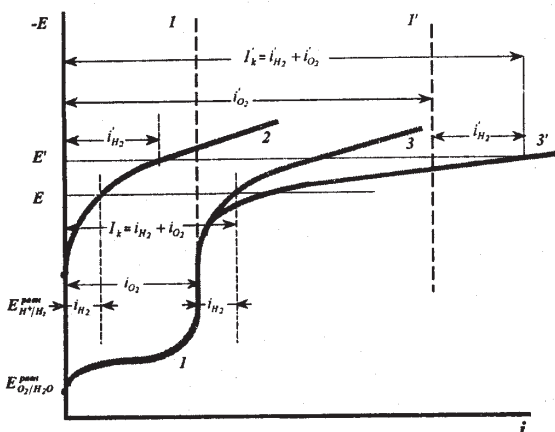
Возьмем раствор  $1N H_2SO_4$ , в котором, помимо ионов  $H^+$  и  $SO_4^{2-}$ , присутствует также растворенный молекулярный кислород. Поместим в этот раствор какой-либо инертный электрод и будем его катодно поляризовать от внешнего источника тока. При этом на электроде протекают реакции:



Вначале восстанавливается кислород, так как равновесный потенциал реакции (1) более положителен (1,23 В), чем реакции восстановления водорода (2) (0,00В). При малых сдвигах электродного потенциала в отрицательную сторону восстановление кислорода контролируется стадией переноса заряда и кинетическое уравнение имеет вид:

$$I_{O_2} = K_{O_2} C_{O_2} \exp\left(-\frac{\beta FE}{RT}\right), \quad (3)$$

где  $K_{O_2}$  – константа скорости контролирующей стадии  $O_2 + e \rightarrow O_2^-$ ;  $C_{O_2}$  – концентрация растворенного кислорода;  $\beta$  – некоторый коэффициент переноса; осталь-



**Рис.1.** Зависимости скорости катодных реакций ( $i$ ) от величины электродного потенциала ( $E$ ): восстановление  $O_2$  (1) и  $H^+$  (2) на отдельных электродах; общая скорость восстановления  $O_2$  и  $H^+$ , рассчитанная на основе принципа независимости электродных реакций (3); та же общая скорость катодных реакций с учетом размешивания приэлектродного слоя раствора пузырьками водорода ( $3'$ ). Предельные токи (1, 1') восстановления  $O_2$  без учета (1) и с учетом (1') размешивающего эффекта

ные обозначения общеприняты. Графически эта кинетическая зависимость представлена на рис.1 (начало кривой 1). При больших сдвигах электродного потенциала в отрицательную сторону реакция (1) испытывает затруднения в доставке кислорода к поверхности электрода через прилегающий слой раствора, который называется диффузионным. И, наконец, скорость реакции всецело будет зависеть от доставки кислорода и определяется в стационарных условиях уравнением:

$$I_{O_2} = zFD_{O_2} \frac{C_{O_2}^V - C_{O_2}^S}{\delta}, \quad (4)$$

где  $z$  - число электронов в реакции (1);  $D_{O_2}$  - коэффициент диффузии кислорода;  $\delta$  - толщина диффузионного слоя;  $C_{O_2}^V, C_{O_2}^S$  - концентрация кислорода в объеме раствора и у поверхности электрода. В предельном случае, когда  $C_{O_2}^S \rightarrow 0$  (весь кислород, диффундирующий к поверхности электрода, тут же восстанавливается), катодный ток становится постоянным. И если бы не был возможен новый катодный процесс, то потенциал сдвинулся бы до минус бесконечности. Но в нашем случае при потенциалах, отрицательнее равновесного потенциала для реакции (2), становится возможным выделение водорода. На этом пока оставим водородного электрода (рис.1) и осуществим опять-таки катодную поляризацию нашего электрода в  $1N H_2SO_4$ , но в отсутствие растворенного кислорода. Выделение водорода по реакции (2) будет происходить, когда элек-

тродный потенциал станет отрицательнее потенциала. Скорость этой реакции не контролируется диффузией реагента, так как ионов водорода достаточно в растворе. Кривая 2, которая представляет графическое изображение кинетического уравнения для этой реакции в отсутствие кислорода на рисунке 1, весьма похожа на начальный участок зависимости для реакции (1), но с тем отличием, что она расположена при более отрицательных потенциалах. Таким образом, имеем две так называемые поляризационные кривые. Они показывают зависимости скоростей реакций (1) и (2) от электродного потенциала, если те протекают на разных электродах. По принципу независимости электродных процессов те же закономерности (кривые 1 и 2) будут характеризовать эти реакции при одновременном осуществлении их на одном электроде, и общий ток на электроде будет равен сумме токов отдельных реакций (кривая 3). Например, при потенциале  $E$  общий ток равен  $I_k = i_{H_2} + i_{O_2}$ . В этом случае до потенциала начала выделения водорода кривая 3 совпадает с кривой 1. Используя этот метод, удобно находить общий ток на электродах при получении гальванических покрытий, при рафинировании металлов, размерной электрохимической обработке металлов и т.д. Однако уже в случае восстановления кислорода и выделения водорода можно наблюдать взаимное влияние этих реакций, так как выделение пузырьков водорода ведет к размешиванию раствора, что уменьшает толщину диффузионного слоя  $\delta$  и, следовательно, увеличивает скорость реакции (1). Выделение водорода и соответственно размешивание приэлектродного раствора начинается при потенциалах, отрицательнее потенциала равновесного водородного электрода в данных условиях  $E_{H^+/H_2}^{равн}$ . Так как при этих потенциалах реакция (1) протекает в условиях предельного диффузионного тока, то влияние выделяющегося водорода будет проявляться в увеличении предельного тока. Сдвиг потенциала электрода в отрицательную сторону вызывает увеличение скорости выделения водорода, поэтому и предельный ток возрастет (линия 1'). Следовательно, в данном случае общий катодный ток будет равен сумме тока выделения водорода и нового предельного тока по кислороду. Например, при потенциале  $E'$  общая скорость катодного процесса будет равна  $I_k = i_{H_2} + i_{O_2}'$ . Полученная кривая 3' характеризует суммарную скорость реакций (1) и (2) с учетом размешивающего влияния пузырьков водорода. Помимо этого электрический ток, возникающий за счет реакции (1), вызывает дополнительное падение напряжения в приэлектродном слое раствора, что увеличивает миграцию ионов водорода (экзальтация токов) и ведет к возрастанию общей скорости электрохимического процесса [2].

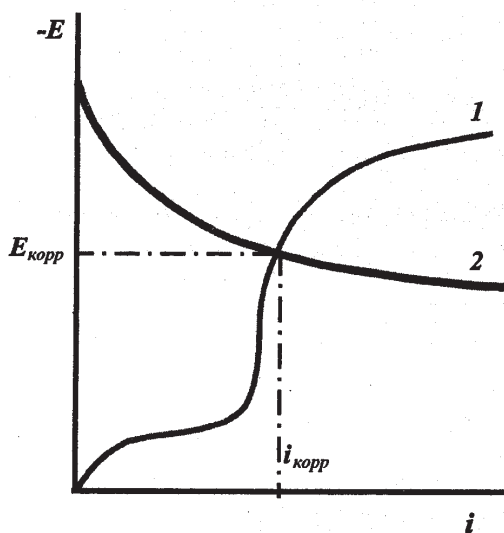


Рис. 2. Схематическая диаграмма процессов коррозии железа в аэрированной кислоте: общая поляризационная кривая для восстановления  $O_2$  и  $H^+$  (1); поляризационная кривая анодного растворения железа (2); ток коррозии ( $i_{корр}$ ); потенциал коррозии ( $E_{корр}$ ).

#### СОПРЯЖЕНИЕ ЧЕРЕЗ ЭЛЕКТРОНЫ

Рассмотрим теперь железный электрод, на котором имеют место реакции (1) и (2), а также возможна еще анодная реакция:

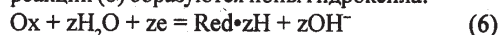


Равновесный стандартный потенциал этой реакции равен  $-0,40В$ , т.е. он отрицательнее соответствующих потенциалов реакций (1) и (2). На таком электроде устанавливается потенциал коррозии (смешанный потенциал), определяемый точкой пересечения анодной кривой растворения железа и общей катодной кривой восстановления кислорода и выделения водорода (рис. 2). В этой точке анодные и катодные токи равны друг другу и равны току коррозии. Так как количество электронов, которое образуется в результате анодного процесса, должно быть строго равно количеству электронов, потребляемых в катодных процессах, то эти процессы оказываются сопряженными, и такое сопряжение называется электрическим. Подобное сопряжение имеет место не только при коррозии металлов и сплавов, но и в химических источниках тока, правда в последнем случае катодные и анодные процессы протекают на разных электродах.

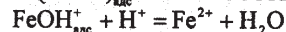
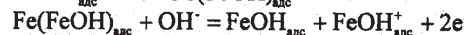
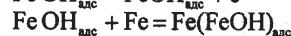
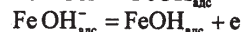
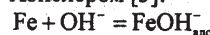
#### СОПРЯЖЕНИЕ ЧЕРЕЗ ОБЩИЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ЧАСТИЦЫ

Возьмем тот же железный электрод, например в сульфатном растворе, и будем путем внешней поляризации поддерживать на нем постоянный потенциал, т.е. в на-

шей электрохимической системе концентрация электронов будет поддерживаться на постоянном уровне. Тогда скорости всех трех реакций (1), (2) и (5) определяются только значением электродного потенциала и скорость каждой реакции не должна зависеть от присутствия других реакций. Следовательно, при поддержании постоянным электродного потенциала в рассматриваемой системе должен быть справедлив принцип независимости электродных процессов. Однако могут возникнуть осложнения. При катодном восстановлении кислорода по реакции (1) или кислородсодержащих окислителей по реакции (6) образуются ионы гидроксила:



Эти ионы являются участниками анодного окисления железа, причем в литературе предлагаются различные механизмы этого процесса. В качестве примера остановились на механизме, предложенном Хойслером [3]:



Таким образом, наличие реакции (1) или восстановления кислородсодержащих окислителей увеличивает концентрацию частиц, которые способствуют окислению железа. Используя метод кинетических диаграмм [4], который позволяет рассматривать параллельные реакции с общей промежуточной частицей, было получено выражение для силы тока анодного окисления железа в присутствии окислителя при ряде допущений, главное из которых предельные условия для восстановления окислителя [5]:

$$I_{Fe} = 2F \cdot K_1 \cdot C_{OH^-}^2 \cdot \exp\left[\frac{(2\alpha + 1)FE}{RT}\right] + 2F \cdot K_2 \cdot C_{OH^-}^2 \cdot \frac{zD_{Ox} \cdot C_{Ox}^V}{\delta RT} \exp\left[\frac{(2\alpha + 1)FE}{RT}\right], \quad (7)$$

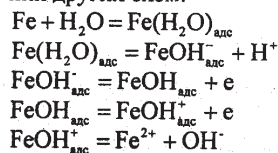
где  $K_1$  и  $K_2$  — некоторые постоянные,  $D_{Ox}$  — коэффициент диффузии окислителя,  $z$  — число электронов в реакции (6),  $\delta$  — толщина диффузионного слоя,  $\alpha$  — коэффициент переноса электрохимической реакции, остальные обозначения общепринятые. Первое слагаемое в этом уравнении определяет скорость ионизации железа в отсутствие окислителя; второе слагаемое — увеличение скорости ионизации железа за счет сопряжения с реакцией восстановления окислителя. Согласно уравнению (7), зависимости  $\lg I_{Fe} - E$  имеют равные наклоны независимо от наличия окислителя, что свидетельствует об одинаковом механизме контролирующей стадии. Но в присутствии окислителя анодная кривая  $\lg I_{Fe} - E$  будет смещена в область больших токов, причем это смещение пропорционально концентрации окислителя в объеме раствора  $C_{Ox}^V$ .



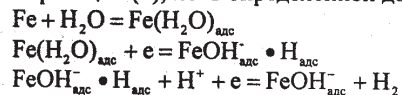
Метод кинетических диаграмм позволяет использовать неравновесную термодинамику к рассмотрению подобных процессов [5]. Такое рассмотрение показывает, что в присутствии окислителей реакция ионизации металла может не только ускоряться, но и происходить при потенциалах, когда их значения отрицательнее равновесного. Это соответствует реализации химической индукции в электродных процессах. Восстановление окислителя является первичной реакцией, а ионизация металла - вторичной. В этом случае ионизация металла идет за счет частичного использования свободной энергии первичной реакции.

Еще более сложное взаимное влияние электродных процессов появляется на железном электроде в деаэрированном растворе при значительной катодной или анодной поляризации. При подаче на электрод потенциала более отрицательного, чем равновесный потенциал реакции (5), металлическое железо электрохимически не окисляется. В то же время будет выделяться водород по реакции (2). При восстановлении ионов водорода некоторые участки поверхности железного электрода получают часть свободной энергии этой реакции и приходят в возбужденное состояние, из которого железо может ионизироваться даже при столь отрицательных потенциалах. Следовательно, реакция выделения водорода в данном случае обуславливает осуществление реакции (5) в направлении обратном тому, в котором она протекает в отсутствие выделения водорода. Растворение железа, марганца, цинка, никеля и других металлов в кислых средах при катодной поляризации называется аномальным.

Рассмотрим некоторые кинетические и термодинамические особенности этих процессов на железном электроде. В этом случае для удобства вычислений анодное растворение представим схемой Бокриса [6], хотя те же выводы следуют при использовании других схем.



Катодное выделение водорода может происходить по реакции (2), но в определенной доле и по схеме:



Частицы  $\text{Fe}$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{\text{алс}}$  и  $\text{FeOH}_{\text{алс}}^-$  являются общими для анодного окисления железа и катодного выделения водорода. Через эти частицы идет сопряжение. Общее уравнение для этого случая довольно громоздкое. Более интересны частные решения. При ка-

тодной поляризации парциальные скорости равны: для растворения железа:

$$I_{\text{Fe}} = \frac{K_1 C_{\text{H}^+}}{K_2 \cdot C_{\text{H}^+} + K_3},$$

и восстановления водорода:

$$I_{\text{H}_2} = \frac{K_4 C_{\text{H}^+}^2}{K_5 C_{\text{H}^+} + K_6} \exp \left[ -\frac{(1+\beta)FE}{RT} \right].$$

Здесь  $K_1 - K_6$  - некоторые константы, представляющие собой комбинацию констант скоростей определенных стадий процесса. Из этих уравнений видно, что при катодной поляризации скорость окисления железа не зависит от потенциала, а восстановление водорода имеет обычную зависимость от потенциала. Обратная картина наблюдается при анодной поляризации:

$$I_{\text{Fe}} = \frac{K'_1}{K'_2 C_{\text{H}^+} + K'_3} \exp \left[ \frac{(1+\alpha)FE}{RT} \right]$$

и

$$I_{\text{H}_2} = \frac{K'_4 C_{\text{H}^+}}{K'_5 \cdot C_{\text{H}^+} + K'_6}$$

В этом случае уже выделение водорода не зависит от потенциала и наблюдается в области потенциалов, заметно более положительных, чем значение потенциала равновесного водородного электрода для данных условий. Здесь реакция анодного окисления металла является источником свободной энергии, необходимой для реакции выделения водорода. Существуют и другие объяснения аномального поведения металлов [2,3].

### СОПРЯЖЕНИЕ ЧЕРЕЗ ВАКАНСИИ

Ярким примером химического сопряжения является сопряжение парциальных реакций ионизации компонентов гомогенного металлического сплава (твердого раствора или интерметаллида). Возьмем для примера латунь  $\text{Cu}_30\text{Zn}$  (30 ат.% Zn), которая представляет собой твердый раствор замещения. Из-за различия термодинамических свойств компонентов из латуни более легко растворяется цинк, и в результате образуется нестабильный поверхностный слой, обогащенный медью. Начинается взаимная диффузия компонентов: медь движется вглубь сплава, а цинк - к его поверхности. Со временем на поверхности латуни цинка не остается, потенциал латуни сдвигается в положительном направлении, и начинается ионизация медной составляющей. Анодный процесс на латуни становится стационарным: толщина диффузионного слоя остается постоянной, и растворение латуни осуществляется за счет ионизации цинка и меди, причем растворение цинка контролируется диффузией в твердой фазе в предельных условиях. Скорость растворения сплава равна скорости смещения границы раздела сплав-раствор и определяется растворением медной составляющей, которое является квазиравновесным. Самое интересное состоит в том, что ионизация меди становится возможной в хлорид-

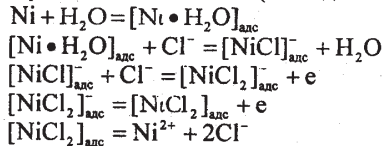
ном растворе (0,5 N NaCl) при потенциале -0,10 В, который более отрицателен, чем равновесный потенциал медного электрода Cu/Cu<sup>+</sup> в данных условиях (+0,15 В). Дело заключается в том, что начальное селективное растворение цинка вызывает образование в поверхностном слое латуни вакансий (пустот) в кристаллической структуре. Эти дефекты выступают в качестве квази-частиц, посредством которых происходит сопряжение парциальных реакций окисления цинка и меди. В результате часть свободной энергии реакции ионизации цинка через квазичастицы передается реакции ионизации меди. Этот процесс можно трактовать как повышение термодинамической активности медной составляющей в поверхностном слое латуни. Сдвиг квазиравновесного парциального потенциала меди в этом слое, прежде всего, зависит от концентрации электроотрицательного компонента (цинка) и условий его диффузии в сплаве. Расчет показывает, что этот сдвиг пропорционален концентрации цинка в сплаве  $C_{Zn}^V$ :

$$\Delta E = E_{Cu^+/Cu(спл)} - E_{Cu^+/Cu^0} = \frac{RTD_{Zn}}{2F\delta} K C_{Zn}^V,$$

где  $K$  – коэффициент пропорциональности;  $D_{Zn}$  – коэффициент диффузии цинка в поверхностном слое толщиной  $\delta$ .

Так как общая скорость растворения латуни определяется скоростью растворения медной составляющей, то кинетическое уравнение для сплава в этом случае имеет тот же вид, что и для чистой меди. Зависимости  $\lg I_{Cu} - E$  для растворения меди из латуни и для чистой меди имеют одинаковый наклон, но первая зависимость смещена в область более отрицательных квазиравновесных потенциалов.

В случае контроля анодного растворения электроположительного компонента стадией переноса заряда также наблюдается образование поверхностного слоя с повышенной концентрацией вакансий, как например, при анодном растворении интерметаллида NiZn в солянокислом растворе. Здесь общий анодный процесс контролируется растворением никелевой составляющей, которое состоит из стадий (как и для чистого никеля):



Обычно медленной стадией является отрыв второго электрона, тогда кинетические уравнения для растворения никеля из собственной фазы и из NiZn соответственно имеют вид:

$$\begin{aligned} I_{Ni} &= K_1 C_{Cl^-} \exp \left[ \frac{(1 + \alpha)FE}{RT} \right] \\ I_{Ni(NiZn)} &= K_2 C_{Cl^-} K_3 D_{Zn} \frac{C_{Zn}^V}{\delta} \exp \left[ \frac{(1 + \alpha)FE}{RT} \right] \end{aligned}$$

Из уравнений следует, что зависимости  $\lg I - E$  имеют одинаковый наклон, но они смещены относительно друг друга: скорости растворения Ni из NiZn значительно выше скорости растворения чистого никеля, причем это увеличение выражается в изменении величин констант  $K_1$  и появлении нового сомножителя, связанного с диффузией цинка из объема сплава.

Таким образом, параллельные электрохимические реакции в определенных условиях являются независимыми: потенциал на электроде должен поддерживаться на постоянном уровне, и у реакций должны отсутствовать общие участники. В противном случае электродные процессы могут быть сопряжены электрически и химически. Знание закономерностей взаимодействия электрохимических реакций необходимо для решения теоретических вопросов электрохимии и при развитии электрохимических технологий.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. История учения о химическом процессе. Всеобщая история химии. М. Наука. 1981. 286 с.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М. Высшая школа 1983. 400 с.
3. Скорчелетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. Л. Химия. 1973. 263 с.
4. Hill T.L. // J. Theoret. Biol. 1978. V. 57. P. 275.
5. Зарцын И.Д., Шугуров А.Е., Маршаков И.К. // Защита металлов. 1997. Т. 33. № 5. С. 453.
6. Кеше Г. Коррозия металлов: физико-химические принципы и актуальные проблемы. Пер. с нем.. М.: Металлургия. 1984. 400 с.