## 2. Кинетика на неизменной поверхности

Тафелевские зависимости и многочисленные причины их искривления

Выделение водорода

Выделение кислорода

Побочные процессы в неводных растворителях

Электрохимическая стабильность фоновых электролитов

#### Обоснование эмпирических соотношений

$$O+n\overline{e}=R; z_O-n=z_R$$

$$E = a + b \log i$$
 — Эмпирическое уравнение Тафеля, 1905

$$a = \frac{2.3RT}{F} \ln i_0; \ b = \frac{2.3RT}{\alpha nF}$$
 Уравнение Батлера-Фольмера (Butler-Volmer Equation)

$$i = i_0 \left\{ \exp\left[\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right] \right\}$$

Перенапряжение:  $\eta = \Delta_p^M \varphi - \Delta_p^M \varphi_{pash} = E - E_{pash}$ 

 $\left| \vec{i} = nF\vec{k}c_O \exp \left( -\frac{\alpha nF\Delta_p^M \varphi}{RT} \right) \right|$  $\dot{i} = nF\dot{k}c_R \exp\left(\frac{\beta nF\Delta_p^{M}\varphi}{RT}\right)$ 

В условиях равновесия:

плотность

тока 
$$\longrightarrow$$
  $i_0=\vec{i}=\vec{i}=nF\vec{k}^{1-\alpha}\vec{k}^{\alpha}c_O^{1-\alpha}c_R^{\alpha}$  обмена

$$\Delta_{p}^{M} \varphi_{pagh} = \frac{RT}{(\alpha + \beta)nF} \ln \frac{\vec{k}}{\vec{k}} + \frac{RT}{(\alpha + \beta)nF} \ln \frac{c_{O}}{c_{P}}$$

коэффициент переноса

Соотношение Брёнстеда: линейная зависимость *энергии* активации от гальвани-потенциала

$$\Delta G^{\neq} = \alpha \Delta G_{n9} = \alpha F \Delta_p^{M} \varphi$$

свободная энергия реакции

Уравнение Нернста

# Definition of the transfer coefficient in electrochemistry (IUPAC Recommendations 2014)

$$\alpha_{\rm a} = (RT/F)(d\ln j_{\rm a}/dE); \quad \alpha_{\rm c} = -(RT/F)(d\ln |j_{\rm c}|/dE)$$

Отсюда убрали *n*, т.к. перенос более чем одного электрона в одной элементарной стадии крайне маловероятен.

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha h F \eta}{RT} \right] - \exp \left[ -\frac{(1 - \alpha) h F \eta}{RT} \right] \right\}$$

$$ec{i} = n F ec{k} c_O \exp \left( - rac{lpha n F \Delta_p^{\scriptscriptstyle M} arphi}{RT} 
ight)$$
 А здесь  $n$  нужно!

Brønsted, J.N. and Petersen, K. (1923) Z. Phys. Chem., 108, 185. Brønsted, N., Chem. Rev. 5, 231–338 (1928).

$$k = (K_{\rm eq}/K_{\rm eq}^{\rm o})^{\beta} k^{\rm o} \tag{1}$$

where  $K_{\rm eq}^{\rm o}$  and  $k^{\rm o}$  are the equilibrium and rate constants for a reference reaction, while  $K_{\rm eq}$  and k are the equilibrium and rate constants for a related reaction where a substituent has affected the rate and equilibrium but not the mechanism. In terms of the free energy of activation for the reaction,  $G^{\ddagger}$ , and the standard free energy difference between reactants and products,  $\Delta G$ , equation (1) can be written

$$\Delta G^{\ddagger} = \beta \Delta \Delta G + \text{constant} \tag{2}$$

Where  $\Delta G^{\ddagger} = G^{\ddagger} - G_{o}^{\ddagger}$ ,  $\Delta \Delta G = \Delta G - \Delta G_{o}$ , and  $G_{o}^{\ddagger}$  and  $\Delta G_{o}$  are the activation and standard free energies for the reference reaction, respectively. Equation (2) assumes that dynamical factors are the same in the series of reactions. (If the rate constant is written  $k = \kappa k_{TST}$ ,  $k_{TST}$  being the transition state theory rate constant, then equation (1) is equivalent to assuming that the transmission coefficient  $\kappa$  is the same for all reactions in the series.)

#### Brønsted Relationship or Brønsted Relation



This expression applies to either of the equations

$$k_a/p = G_a(K_aq/p)^a$$
 (for acid catalysis)

or

$$k_b/q = G_b(K_b p/q)^{\beta}$$
 (for base catalysis)

where  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $G_a$  and  $G_b$  are constant for a given reaction series,  $\alpha$  and  $\beta$  are called Bronsted exponents,  $k_a$  and  $k_b$  are catalytic coefficients (or rate coefficients of reactions whose rates depend on the concentrations of an acid or a base, respectively),  $K_a$  is the acid dissociation constant of the acid catalyst, p is the number of equivalent acidic protons in the acid, and q is the number of equivalent basic sites in its conjugate base. The second equation is the corresponding equation for a base catalyst.

#### LINEAR GIBBS ENERGY RELATION

A linear correlation between the logarithm of a rate constant or equilibrium constant for one series of reactions with the logarithm of the rate constant or equilibrium constant for a related series of reactions. Typical examples of such relations (frequently still known as "linear free energy relations") are the *Brønsted relation*, and the Hammett  $\rho\sigma$  equation (see  $\sigma$ -value).

The name arises because the logarithm of an equilibrium constant (at constant temperature and pressure) is proportional to a standard Gibbs energy change, and the logarithm of a rate constant is a linear function of a Gibbs energy of activation.

#### Теория Маркуса (1956)

$$U_{_{H/K}}(Q) = \frac{1}{2}\hbar\omega(Q - Q_{_{H/K}})^2 + U_{_{H/K}}^0$$
 Параболические терм начального/конечного

Параболические термы состояний с одинаковой крутизной

$$\lambda = \frac{1}{2}\hbar\omega(Q_2 - Q_1)^2$$

**Энергия реорганизации**,  $Q_1$  и  $Q_2$  – координаты минимумов  $U_{\scriptscriptstyle \rm H}$  и  $U_{\scriptscriptstyle 
m K}$ 

$$\Delta G_{_{\!\mathit{H}\!\!\:{}^{\!\mathit{3}}}} = U_{_{_\mathit{K}}}^{^{\,\mathit{0}}} - U_{_{_\mathit{H}}}^{^{\,\mathit{0}}}$$
 Свободная энергия переноса электрона

$$\Delta G^{\neq} = \frac{1}{2} \hbar \omega (Q^* - Q_1)^2$$
 Энергия активации (Франк-кондоновский барьер)



$$\Delta G^{\neq} = \frac{(\Delta G_{n9} + \lambda)^2}{4\lambda}$$

$$\alpha = \frac{d(\Delta G^{\neq})}{d(\Delta G_{n_{\vartheta}})} = \frac{1}{2} + \frac{\Delta G_{n_{\vartheta}}}{2\lambda}$$

коэффициент переноса

Перенапряжение



6

### Ограничения применимости уравнений Тафеля и Батлера-Фольмера (экстраполяции по табулированным $i_0$ и $\alpha$ )

При медленной стадии переноса электрона:

- низкие перенапряжения: БФ, не Т;
- высокие перенапряжения:  $\alpha$  ≠ const (см. 9.7)
- зависимости тока обмена от концентрации реагента для реакций с участием металла или адсорбата требуют модификации;
- при невысоких концентрациях электролита фона нужна коррекция на потенциал в диффузном слое (Frumkin correction, см. 9.6); для специфически адсорбирующегося электролита фона гораздо более сложная;
- если энергия адсорбции зависит от потенциала (заряда) электрода, нужна коррекция на эту зависимость;
- нужна уверенность в том, что сохраняется медленной та же элементарная стадия!

При сравнимых скоростях стадий подвода и переноса электрона:

- нужна коррекция на концентрационную поляризацию (см. 9.4).

При сравнении со своим экспериментом:

- коррекция потенциала на Омический скачок!

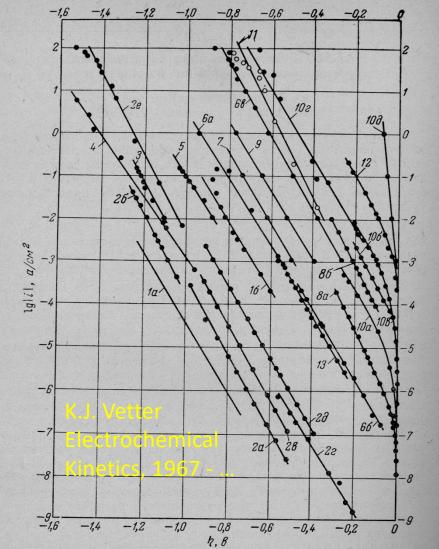


Рис. 209. Зависимость катодного перенапряжения водородного электрода от плотности тока для различных металлов и электролитов по измерениям разных авторов:

разных авторов:

1 — Рb: а — Кабанов, Иофа 178, б — Глесстон 166;

2 — Нg: а — Левина, Заринский 175, 176, б — Тафель 132, в — Боуден, Грю 203, д — Иофа 179, е — Бокрис, Аззам 148;

3 — Сd, Тафель 132; 4 — АдНд<sub>х</sub>, Кабанов 174; 5 — Ві, Тафель 132;

6 — Ад: а — Кабанов 174, б — Боуден, Райдил 138, 168, в — Бокрис, Аззам 148;

7 — Си, Хиклинг и Солт 190;

8 — Ni: а — Бокрис, Поттер 204, б — Легран, Левина 180, 181;

9 — Fe, Хиклинг и Солт 190;

10 — Рt: а — Боуден, Райдил 138, 168, б — Фольмер, Викк 172, в — Феттер, Отто 154, г — Кабанов 174, д — Хиклинг, Солт 190;

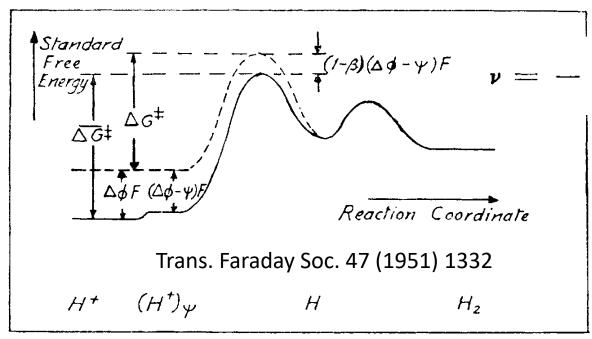
11—W, Бокрис и Аззам 148; 12—Rh, Хор и Шульдинер 212; 13—С, Эрдей-Груз и Викк 170.

#### Выделение водорода

Element	Values used	Lower li — log (i <sub>c</sub>	mit Upper limit $-\log(i_0/A \text{ cm}^{-2})$
Al	3	6.5	9.3
Sb	4	4.1	8.4
As	1	7.3	
Bi	4	6.5	10.4
Cd	7	8.7	10.7
Cr	3	5.4	7.0
Co	5	4.6	5.2
Cu	12	6.0	7.5
Ga	7	8.4	10.4
Au	11	4.4	5.8
In	4	9.7	11.9
Ir	1	2.7	
Fe	5	4.5	6.3
Pb	4	9.7	12.7
Hg	9	10.8	13.2
Mn	1	7.8	
Mo	2	6.5	7.5
Ni	10	3.8	6.0
Nb	4	6.2	7.7
Os	1	4.0	
Pd	9	1.4	5.1
Pt	7	2.6	3.1
Re	1	<b>5.</b> 1	
Rh	2	3.2	3.8
Ru	1	4.2	
Ag	12	5.3	7.2
Ta	1	7.5	J. Electroanal. Chem.
Te	1	5.5	
Tl	1	11.1	34 (1972) 1
Sn	1	9.0	- · ( · -/ -
Ti	1	4.5	
W	3	6.6	7.9
V	1	3.7	
Zn	2	9.8	10.8

Ранние попытки применения теории: аналогии с теорией активированного комплекса



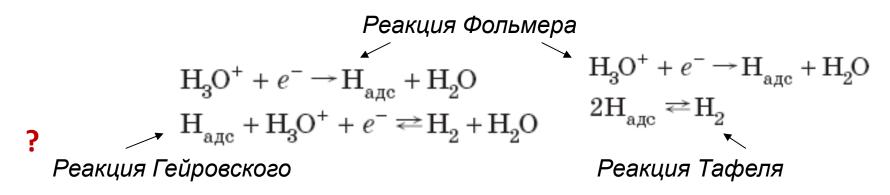


$$\frac{nFi_0\eta}{RTi_k} = \frac{nFi_0\eta}{RTi_a} (\eta \to 0)$$

«стехиометрическое число» (сколько активированных комплексов образуется в одной реакции)

Рассматривалось как критерий той или иной медленной стадии, наряду с тафелевским наклоном.

Однако действительно элементарными являются не более трех стадий водородной реакции, и все они протекают с участием адатома водорода:

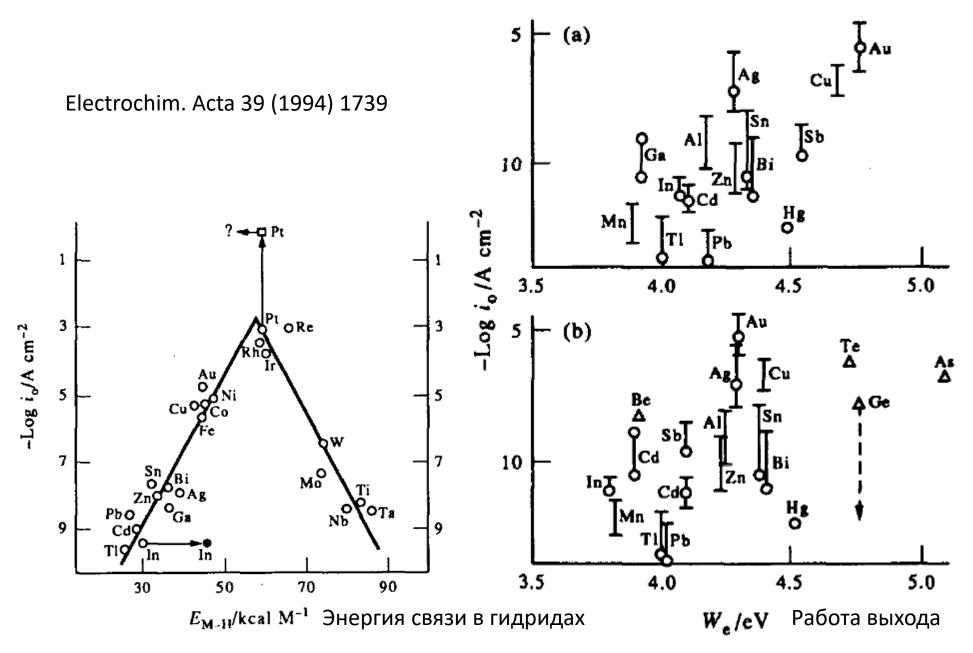


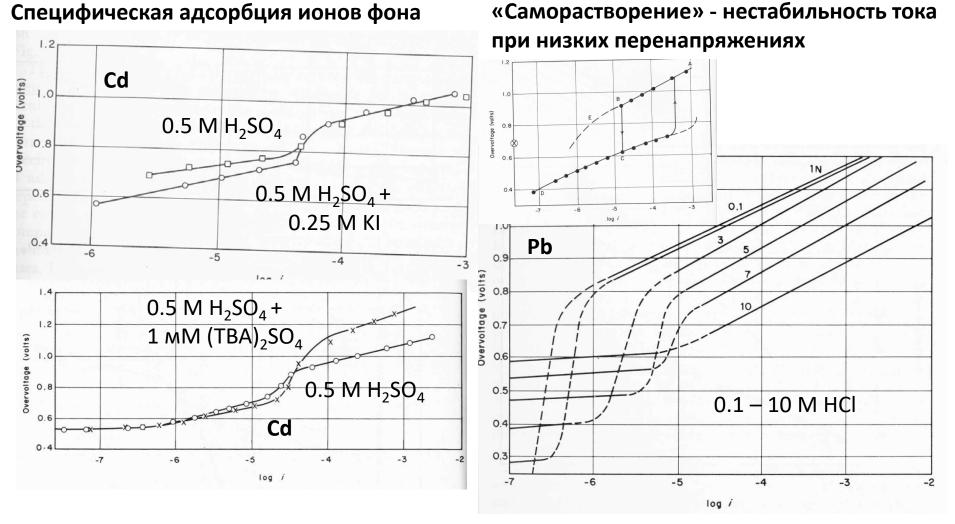
#### Как учесть адсорбцию интермедиата? – по балансу

Этот подход имеет смысл ради объяснения изменений наклона с потенциалом; что наиболее существенно для металлов «с низким водородным перенапряжением».

#### Корреляции; volcano plots

при тщательной селекции данных, как правило, искажаются или совсем нарушаются





А также изменение природы донора протона в растворах слабых кислот и концентрированных сильных кислот.

Обзоры Фрумкина в Adv. Electrochem. Electrochem. Eng. 1 (1961) 65–121 и 3 (1963) 287-391;

Л.И. Кришталик, Электродные реакции. Механизм элементарного акта, 1979.

#### Ингибирование выделения водорода (для коррозии, источников тока, гальваники)

- ингибитор выделения водорода часто ингибирует и процесс по металлу
- у всякого ингибитора есть граница области адсорбции
- при электроосаждении ингибирование выделения водорода может усугубить наводораживание металла
- ингибитор может стать дополнительным источником загрязнения металла

Electrochem. Solid-State Lett. 7 (2004) C20

Table I.	Charges for	Zn deposition	and hydrogen	evolution or	absorption.
----------	-------------	---------------	--------------	--------------	-------------

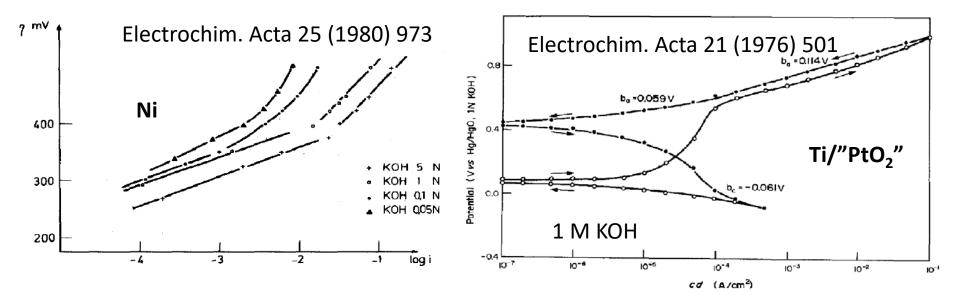
Additive contents (ppm)	Gel	atin	Polyethylene	glycol (PEG)	Thiour	Thiourea (TU)	
	Zn Deposition	H <sub>2</sub> Evolution	Zn Deposition	H <sub>2</sub> Evolution	Zn Deposition	H <sup>+</sup> Absorption	
3	7.80	2.54	5.03	3.07	10.52	2.50	
10	8.56	2.51	3.22	3.35	7.96	3.36	
30	5.82	2.25	3.23	1.64	7.14	2.39	

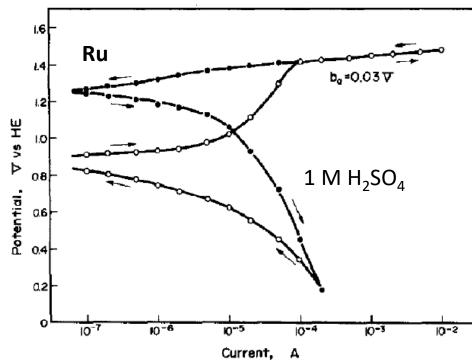
Table II. Percentage of charge for hydrogen evolution and molar ratio of H/Zn.

Additive	Gelatin	Polyethylene glycol (PEG)	Thiourea (TU)
contents (ppm)	Ratio of charge for H <sub>2</sub> evolution to total charge (%)	Ratio of charge for H <sub>2</sub> evolution to total charge (%)	Molar ratio of H/Zn (%)
3	24.56	37.90	0.48
10	22.67	50.99	0.84
30	27.88	33.68	0.67

#### **Выделение кислорода**, «диагностические критерии»

Electrochim. Acta		∂V/∂1	n <i>i</i>	v
		Anodic	Cathodic	
11 (1966) 791		$\overline{\text{low }\eta  \text{high }\eta}$		
(1) The	e "Oxide" path			
• •	$+ H_2O \rightarrow SOH + H^+ + e^-$	2RT/F	2RT/F	4
	$OH \rightarrow SO + SH_2O$	RT/2F	· · · ·	2
2SC	$O \rightarrow O_2 + 2S$	RT/4F	∞	1
(2) The	e "Electrochemical Oxide" path			
	$H_2O \rightarrow SOH + H^+ + e^-$	2RT/F	2RT/3F	2
	$H + S + H_2O \rightarrow SO + SH_2O + H^+ + e^-$	2 <i>RT</i> /3 <i>F</i> 2 <i>RT</i> / <i>F</i>	2RT/F	2
	$O \rightarrow O_2 + 2S$	RT/4F	00	1
(3) The	e "Hydrogen Peroxide" path			
4S -	$+ 4H_2O \rightarrow 4SOH + 4H^+ + 4e^-$	2RT/F	2RT/F	4
	$OH \rightarrow SH_2O_2 + S$	RT/2F	RT/2F	i
	$_{2}O_{2} + SOH \rightarrow SOH_{3} + SO_{2}H$	RT/3F	RT/F	1
SO	$_{2}H + SOH \rightarrow SH_{2}O + S + O_{3}$	RT/3F	· ∞	1
(4) The	e "Metal Peroxide" path			
4S -	$+ 4H2O \rightarrow 4SOH + 4H+ + 4e-$	2RT/F	2RT/F	4
SO	$H \rightarrow SO + SH_2O$	RT/2F	RT/2F	1
	$+ SOH \rightarrow S + SHO_3$	RT/3F	RT/F	1
SH	$O_2 + SOH \rightarrow O_2 + S + SH_2O$	RT/4F	<b>∞</b>	1
(5) The	"Electrochemical Metal Peroxide" path			
3S	$+ 3H2O \rightarrow 3SOH + 3H+ + 3e-$	2RT/F	6 <i>RT</i> /5 <i>F</i>	3
	$OH \rightarrow SO + SH_2O$	RT/2F RT/F	RT/2F	1
	$+ H_2O \rightarrow SHO_2 + H^+ + e^-$	2RT/5F $2RT/F$	2RT/3F	1
SH	$O_2 + SOH \rightarrow S + O_2 + SH_2O$	RT/4F	∞	1
(6) The	e "Alkaline" path of Hoar			
<b>S</b> . +	$+ H_2O \rightarrow SOH + H^+ + e^-$	2 <i>RT</i> / <i>F</i>	2RT/3F	2
	$H + H2O \rightarrow SH2O2^- + H^+$	RT/F	RT/F	2
	$H_2O_2^- \rightarrow S + SO_3^{3-} + 2H_2O$	RT/2F $RT/F$	RT/2F	1
SO	$_2^{2-} \rightarrow S + O_2 + 2e^-$	RT/3F	RT/F	1



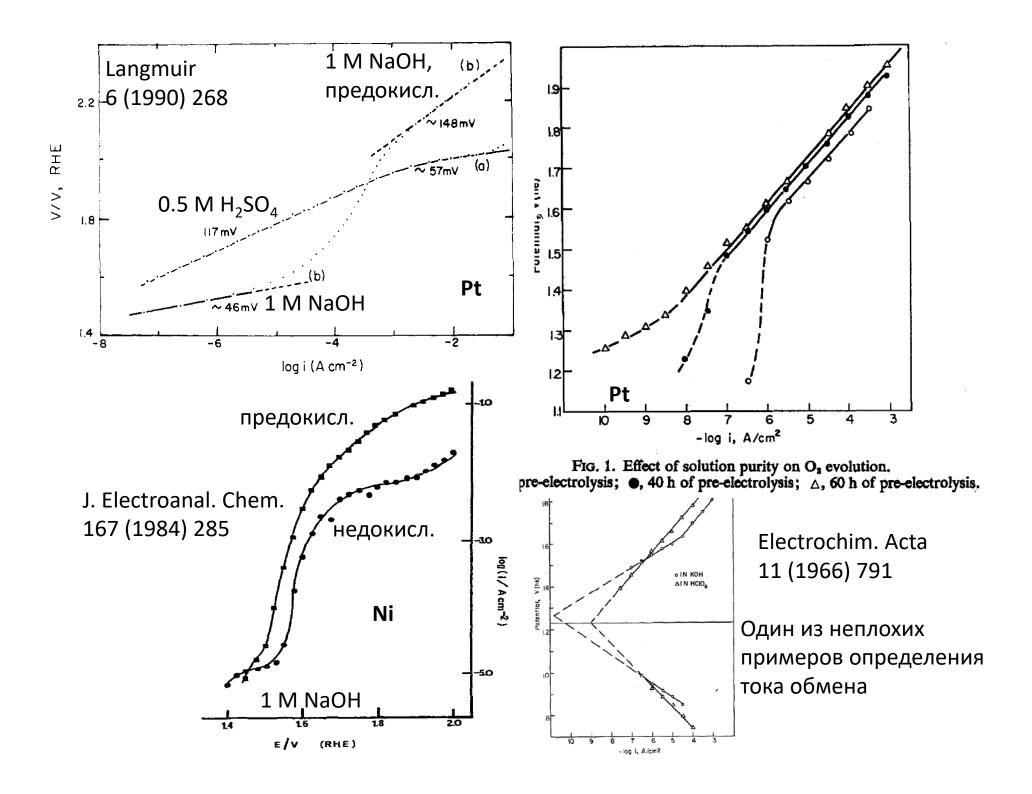


Electrochim. Acta 22 (1977) 329

#### Растворение рутения (анализ раствора):

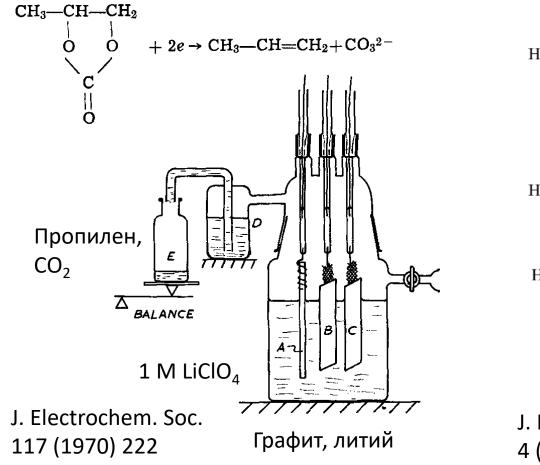
Overall current (mA)	$v_2 \times 10^{10}$ (mole/s)	(mA)	Current efficiency (%)
5	2.15	0.166	2.32
	1.78	0.137	2.74
10	5.43	0.419	4.19
	4.60	0.355	3.55
20	11.5	0.877	4.43
	11.6	0.895	4.47
50	36.5	2,81	5.62
	35.8	2.76	5.52
100	126.0	9.72	9.72
	168.0	12.9	12.9

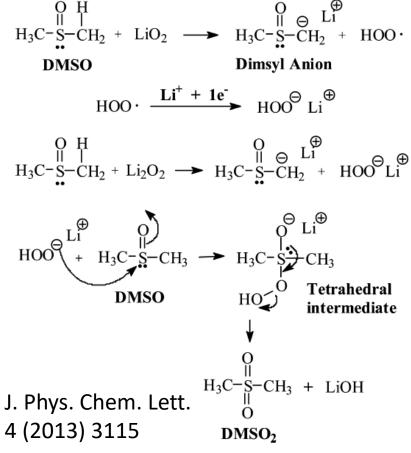
Surface area of electrode: 0.24 cm<sup>2</sup>.



#### Неводные растворители:

- превращения, инициированные следами воды, см. F. P. DOUSEK et al.
- превращения, инициированные следами кислорода и продуктов его восстановления,
- каталитическое окисление и гидрирование, прежде всего на металлах VIII группы.



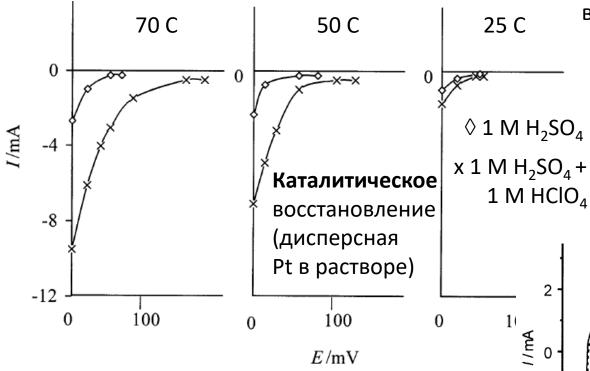


The standard potential of the electrode reaction for the eightelectron reduction is

#### Перхлорат

$$ClO_4^- + 8e^- + 8H^+ = Cl^- + 4H_2O$$

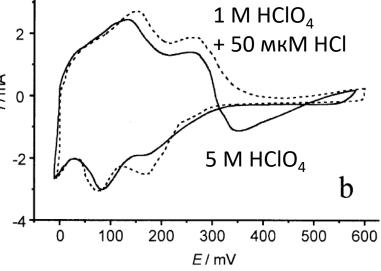
of perchlorate to chloride is  $E_{\rm r}^0({
m V})=1.388\,{
m V}$  [5]. It means это означает что мы всегда работаем



Comparison of conversion values obtained for various metals at 25  $^{\circ}$ C in 1 mol dm $^{-3}$  HClO<sub>4</sub> (average values)

Metal	Conversion	value/%
Ni	~ 1.0	
Al	$\sim 1.4$	<i>Vanagaria</i>
Zn	~ 1.6	<b>Коррозионные</b> процессы
Fe	~ 18.0	в присутствии перхлората

## Электрокаталитическое восстановление на металлах группы платины



J. Electroanal. Chem. 552 (2003) 197

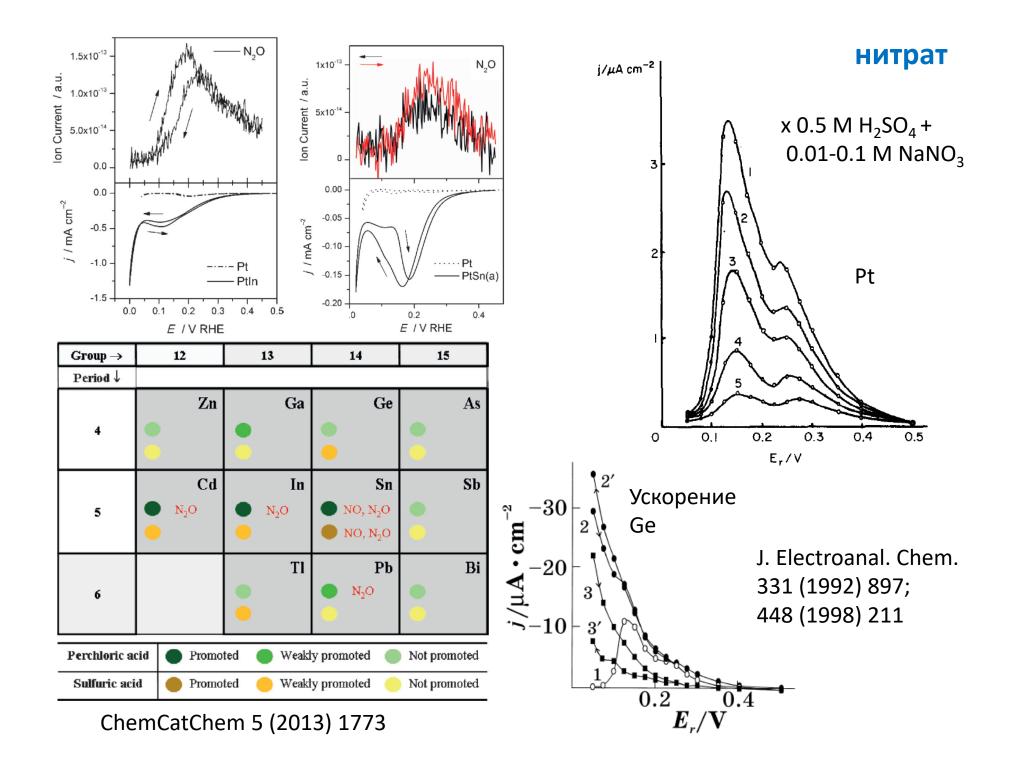
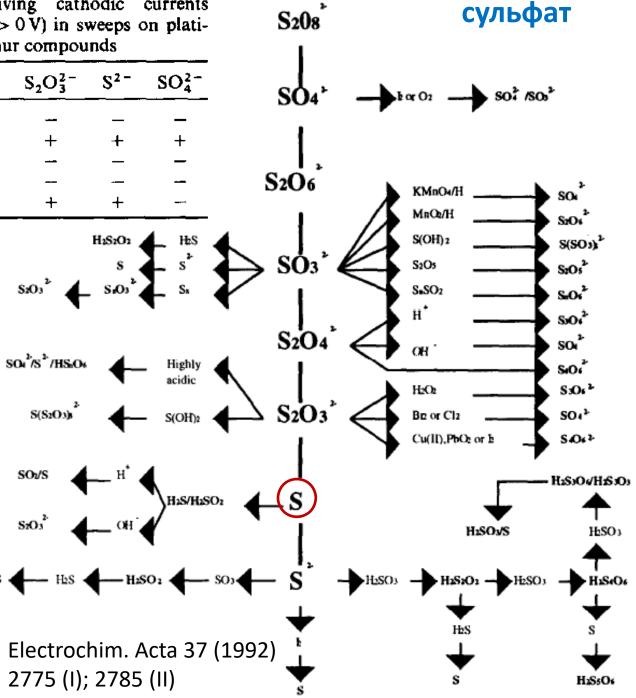


Table 2. Potential ranges giving cathodic currents (E < 0 V) or anodic currents (E > 0 V) in sweeps on platinum for various sulphur compounds

E/V (sce)	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	S <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> -
-0.8 to $-0.9$	+	+			_
-0.6 to $-0.7$	+	+	+	+	+
-0.4 to $-0.5$	+	+		_	_
0.4 to 0.5	+	+	_	_	_
0.7 to 0.8	~	+	+	+	

Гораздо меньше прямых проявлений, чем для перхлората и нитрата -

- но пасность загрязнения осадков металлов серой (как и бором, и фосфором) значительно сильнее.



Redox pair	$E_0$ (calc.)
$2 SO_4^{2-} + 4 H^+ + 2e^- = S_2O_6^{2-} + 2 H_2O$ $2 HSO_4^{-} + 2 H^+ + 2e^- = S_2O_6^{2-} + 2 H_2O$	$-0.200 \\ -0.313$
$SO_4^{2-} + 2 H^+ + 2e^- = SO_3^{2-} + H_2O$	-0.092
$SO_4^{2-} + 3 H^+ + 2e^- = HSO_3^- + H_2O$	0.121
$HSO_4^- + 2 H^+ + 2e^- = HSO_3^- + H_2O$	0.065
$HSO_4^- + 3 H^+ + 2e^- = H_2SO_3^- + H_2O$	0.121
$2 SO_{4}^{2-} + 8 H^{+} + 6e^{-} = S_{2}O_{4}^{2-} + 4 H_{2}O$ $2 SO_{4}^{2-} + 9 H^{+} + 6e^{-} = HS_{2}O_{4}^{-} + 4 H_{2}O$ $2 HSO_{4}^{-} + 8 H^{+} + 6e^{-} = HS_{2}O_{4}^{-} + 4 H_{2}O$ $2 HSO_{4}^{-} + 9 H^{+} + 6e^{-} = H_{2}S_{2}O_{4} + 4 H_{2}O$	0.073 0.097 0.078 0.082
$2 SO_4^{2-} + 10 H^+ + 8e^- = S_2O_3^{2-} + 5 H_2O$	0.029
$2 HSO_4^- + 9 H^+ + 8e^- = S_2O_3^{2-} + 5 H_2O$	0.015
$2 HSO_4^- + 10 H^+ + 8e^- = HS_2O_3^- + 5 H_2O$	0.027
$2 HSO_4^- + 11 H^+ + 8e^- = H_2S_2O_3 + 5 H_2O$	0.030
$SO_4^{2-} + 8 H^+ + 6e^- = S + 4 H_2O$	0.357
$HSO_4^- + 7 H^+ + 6e^- = S + 4 H_2O$	0.338
$SO_4^{2-} + 8 H^+ + 8e^- = S^{2-} + 4 H_2O$	0.149
$SO_4^{2-} + 9 H^+ + 8e^- = HS^- + 4 H_2O$	0.252
$SO_4^{2-} + 10 H^+ + 8e^- = H_2S + 4 H_2O$	0.304
$HSO_4^{-} + 9 H^+ + 8e^- = H_2S + 4 H_2O$	0.289