

ТЕРМОДИНАМИКА «АНОМАЛЬНОГО» РАСТВОРЕНИЯ МЕДИ И СЕРЕБРА В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ ПРИ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

© 2011 И. Д. Зарцын, Д. О. Федянин

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 25.12.2010 г.

Аннотация. С привлечением методов термодинамики необратимых процессов рассмотрено растворение меди и серебра при катодной поляризации в кислых азрированных сульфатных, хлоридных и нитратных растворах. Ионизация металла при значениях потенциала более отрицательных, чем равновесный потенциал в данном растворе интерпретируется как следствие химического сопряжения реакций ионизации металла и восстановления окислителя, за счет наличия общих промежуточных частиц, отличных от электронов проводимости металла. Показано, что растворение металла при катодной поляризации может рассматриваться по аналогии с химической индукцией. Рассчитана эффективность передачи свободной энергии от реакции ионизации металла к реакции восстановления окислителя.

Ключевые слова: термодинамика необратимых процессов, химическое сопряжение, аномальное растворение, эффективность передачи свободной энергии.

ВВЕДЕНИЕ

При изучении растворения ряда металлов и их сплавов (Fe, Cr, Ni, Mg, Al, Cu, Ag и др.) в электролитах были обнаружены отклонения от закономерностей, соответствующих электрохимической теории коррозии [1—13]. При уменьшении потенциала электрода скорость растворения металла не уменьшается по экспоненциальному закону, а принимает некоторое постоянное значение. Дальнейшее уменьшение потенциала в некоторых случаях сопровождается возрастанием скорости растворения, в других — плавным снижением. Данная совокупность явлений получила название аномального растворения металлов [5]. Аномальное растворение обнаружено практически для всех металлов, важных в техническом отношении, а также для амальгам щелочных металлов [5]. В настоящее время можно с уверенностью утверждать, что «аномальное» поведение металлов при катодной поляризации распространено столь же широко, как и «нормальное», соответствующее предсказаниям электрохимической теории коррозии. Обнаружение «аномального» растворения для конкретного металла зависит от методики эксперимента (точности метода анализа электролита на содержание данного металла) и выбора состава

электролита. Аномальное растворение реализуется только в присутствии в электролите окислителя (ионов водорода, кислорода, нитрат-ионов и т.д.). При этом закономерности ионизации металла при катодной поляризации и восстановления окислителя тесно связаны [5, 12].

Для теоретической интерпретации данного явления особый интерес представляет ионизация при катодной поляризации серебра в кислых хлоридных и сульфатных растворах, а также меди в кислых хлоридных, сульфатных и нитратных электролитах (рис. 1) [8—10, 13]. В качестве окислителя выступают кислород и нитрат-ион. Значения стандартных потенциалов этих металлов относительно велики. Перенапряжения же восстановления в собственную фазу при катодной поляризации незначительны. Для данных металлов надежно установлено, что ионизация при катодной поляризации идет при потенциалах, более отрицательных, чем значения равновесного потенциала в условиях эксперимента. Поэтому параллельно с ионизацией металла на одних участках поверхности, на других идет осаждение его ионов в собственную фазу. Таким образом, на поверхности одновременно протекают два разнонаправленных процесса — ионизация металла и

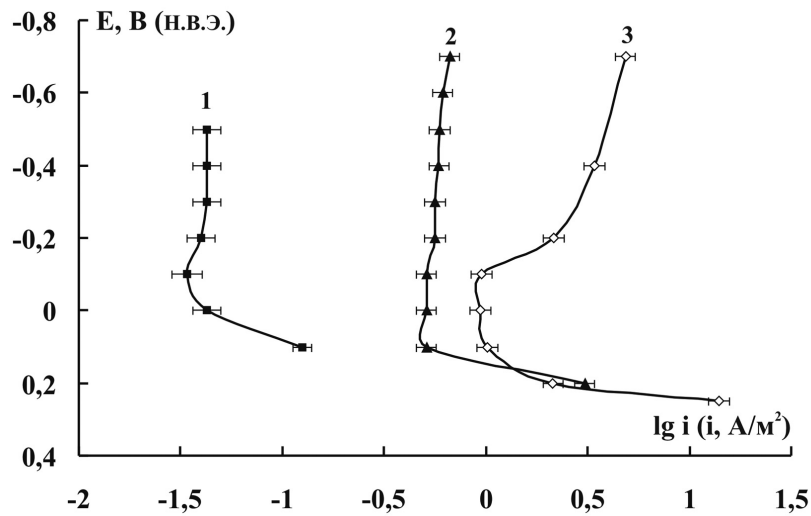


Рис. 1. Зависимость скорости ионизации металлов от потенциала вращающихся дисковых электродов (ВДЭ) в кислых растворах: 1 — серебряный ВДЭ (2230 об/мин, предварительно аэрированный раствор 1 М НСl); 2 — медный ВДЭ (2230 об/мин, предварительно аэрированный раствор 1 М НСl с добавкой ионита АНКБ-2); 3 — медный ВДЭ (1000 об/мин, естественно аэрированный раствор 0,1 М ННО₃ + 0,9 М NaNO₃)

восстановление его ионов. На первый взгляд это противоречит электрохимической термодинамике. При заданном потенциале электрода и составе раствора изменение свободной энергии (при $P, T = \text{const}$) может быть отрицательным для протекания процесса только в одном направлении. Поэтому, если осаждение ионов металла в данных условиях процесс термодинамически вероятный и протекает в сторону уменьшения свободной энергии, то ионизация металла должна сопровождаться увеличением свободной энергии (и наоборот). Можно было бы предположить, что ионизация металла при катодной поляризации реализуется по химическому механизму. Под химическим механизмом понимают объединение в одном акте процессов окисления атома металла и восстановления частицы (иона, молекулы и т. д.) окислителя. При этом отрицательный и положительный заряды одновременно переносятся через границу раздела фаз в разных направлениях [14–16] в данном месте на поверхности. С формальной точки зрения, это эквивалентно отсутствию переноса заряда через двойной электрический слой, чем и объясняется независимость скорости процесса и его термодинамических характеристик от потенциала электрода. В то же время, в электрохимической кинетике принято рассматривать процессы присоединения нескольких электронов к частице окислителя и отрыв нескольких электронов от атома металла как совокупность одноэлек-

тронных стадий. Поэтому сложно обосновать химический механизм окисления в том случае, когда на восстановление одной частицы окислителя и на ионизацию одного атома металла требуется разное число электронов. Например, на восстановление молекулы кислорода требуется четыре электрона, а при ионизации одного атома меди освобождается только два электрона. Для реализации химического механизма в вышеописанном смысле требуется образование многочастичных поверхностных комплексов и согласованный во времени и пространстве перенос четырех электронов. Это очень маловероятный процесс. Даже в том случае, когда одна или несколько стадий восстановления окислителя сопряжены в одном акте со стадиями ионизации атома металла, остаются предшествующие или последующие стадии переноса заряженных частиц через границу раздела фаз. Трудно обосновать отсутствие таких стадий в многостадийных катодных и анодных процессах. Например, при аномальном растворении меди в кислых нитратных растворах в качестве катодного процесса выступает реакция восстановления нитрат-иона до аммиака. В этой реакции участвует восемь электронов, в процессе ионизации атома меди — только два. Протекание данной реакции в одну химическую стадию требует участия в одном акте как минимум пяти частиц. Это крайне маловероятно. Если же предполагать, что в химическом взаимодействии с медью участвуют

какие-либо промежуточные продукты восстановления нитрат-иона, то оба процесса в целом все-таки остаются электрохимическими.

Химический механизм предполагает взаимосвязь во времени и пространстве процессов ионизации металла и восстановления окислителя. В то же время наиболее «доступны» для окислителя электроны проводимости металла. Переход электрона проводимости на частицу окислителя нельзя интерпретировать как окисление конкретного атома металла, находящегося вблизи частицы окислителя, стадии окисления и восстановления пространственно разделены. Участие же в процессе восстановления окислителя электронов, находящихся на внутренних атомных орбиталях, не участвующих в образовании металлической связи, маловероятно.

В работах [16—17] высказано предположение, что в качестве общих промежуточных частиц для реакций ионизации металла и восстановления окислителя могут выступать частицы отличные от электронов проводимости металла (свободные радикалы, частицы в неустойчивой промежуточной степени окисления и т. д.). При этом частицы, образовавшиеся в катодном процессе, могут принимать участие в анодной реакции ионизации металла. Вследствие этого совместно протекающие реакции оказываются кинетически сопряженными и в потенциостатических условиях. При этом будут меняться не только кинетические, но и термодинамические закономерности совместно протекающих реакций. Подобную взаимосвязь совместно протекающих реакций предложено называть химическим сопряжением, в противоположность электрохимическому сопряжению, когда общими частицами для совместно протекающих реакций являются электроны проводимости металла [17].

Для химических сопряженных реакций может реализовываться перенос свободной энергии от одной реакции к другой. В пределе — одна из реакций может протекать в сторону обратную той, что предписывается величиной химического сродства [18]. При наличии в системе нескольких реакций, диссипативная функция является суммой вкладов от различных реакций. Причем, с формальной точки зрения, отдельные слагаемые этой суммы могут быть как положительными, так и отрицательными. Согласно второму началу термодинамики положительными должны быть лишь суммарное производство энтропии и диссипативная функция [18]. Пусть в системе протекают две химические реакции:

$$|A_1v_1| < 0, |A_2v_2| > 0, \quad (1)$$

$$|A_1v_1| < |A_2v_2|, \quad (2)$$

$$A_1v_1 + A_2v_2 = \Phi > 0. \quad (3)$$

A — химическое сродство, v — скорость реакции, $\Phi = Td_pS/dt$ — диссипативная функция. Первая реакция называется сопряженной, вторая — сопрягающей. Первая реакция протекает в направлении обратном тому, которое предписывается величиной соответствующего сродства, за счет частичного использования свободной энергии сопрягающего процесса. Данное явление называется термодинамическим сопряжением совместно протекающих реакций. Необходимым условием термодинамического сопряжения является кинетическое сопряжение совместно протекающих реакций — наличие общих промежуточных частиц и элементарных стадий.

Вышеизложенный подход мог бы служить и для объяснения ионизации металлов при потенциалах отрицательнее равновесного потенциала для данной реакции. Рассмотрим, как согласуются специфические особенности электрохимических процессов с представлениями о термодинамическом сопряжении и переносе свободной энергии от одной реакции к другой.

Цель работы — описание термодинамики совместно протекающих электродных реакций, химически сопряженных за счет наличия общих промежуточных частиц, отличных от электронов проводимости металла, и применение полученных результатов для интерпретации ионизации меди и серебра при катодной поляризации.

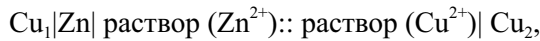
ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ЭЛЕКТРОДНЫМ РЕАКЦИЯМ

Применение термодинамики необратимых процессов к электрохимическим системам и электродным реакциям систематически рассмотрено в работах Ван Риссельберга, И. Пригожина Р. Хаазе [19—21]. К сожалению, в настоящее время эти работы труднодоступны, а полученные в них результаты чрезвычайно редко цитируются и применяются для анализа конкретных экспериментальных данных, не стали привычным «инструментом» теоретического исследования для коррозионистов и электрохимиков. Поэтому в данной работе основные соотношения термодинамики необратимых процессов применительно к электродным реакциям ионизации меди и серебра при катодной поляризации выводятся доста-

точно подробно. Цель этого — показать, что представления о переносе свободной энергии от одного процесса к другому могут быть распространены на совместно протекающие электродные реакции без введения каких-либо специальных модельных представлений, отличных от общепринятых в электрохимической термодинамике и кинетике.

Дальнейшее изложение во многом основано на работе Ван Риссельберга [19]. Первоначально, в качестве модели, рассмотрим гальваническую ячейку — правильно разомкнутую электрохимическую цепь, составленную из медного и цинкового электродов, погруженных в растворы собственных ионов.

Диффузионный потенциал на границе двух растворов элиминирован. Эту электрохимическую цепь схематически можно изобразить следующим образом:

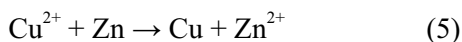


нижние индексы (1) и (2) указывают расположение медных электродов в электрохимической цепи. Обозначим внутренние потенциалы на разных концах цепи φ_1 и φ_2 .

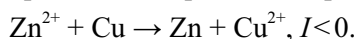
Рассмотрим бесконечно малый интервал времени dt , в течение которого постоянный ток I (положительный или отрицательный) проходит через ячейку слева направо. Электрический заряд $I dt$ при этом переносится из области с потенциалом φ_1 в область с потенциалом φ_2 . В то же время, заряд — $I dt$ переносится из области с потенциалом φ_1 в область с потенциалом φ_2 во внешней цепи. При этом посредством внешней цепи совершается электрическая работа — $I dt(\varphi_2 - \varphi_1)$, за счет уменьшения внутренней энергии гальванической ячейки. Примем, что за интервал времени dt система получит количество тепла dQ и произведет механическую работу расширения pdV . Тогда первый закон термодинамики для рассматриваемой системы может быть записан в виде:

$$dU = dQ - pdV - I(\varphi_2 - \varphi_1)dt. \quad (4)$$

В соответствии с общепринятыми обозначениями при протекании реакции в ячейке в прямом направлении:



ток во внешней цепи будет положительным, при протекании реакции в обратном направлении:



Представим dQ , согласно второму началу термодинамики, как

$$dQ = TdS - Td_iS,$$

где d_iS — производство энтропии в системе. Подставляя данное выражение для dQ в уравнение (4), получим соотношение, объединяющее первое и второе начала термодинамики для процессов в гальванической ячейке:

$$dU = TdS - pdV - I(\varphi_2 - \varphi_1)dt - Td_iS. \quad (6)$$

Рассмотрим переход гальванической ячейки между двумя заданными состояниями I и II. Изменение состояния рассматриваемой системы определяется величинами приращений функций состояния ($dS = S_{II} - S_I$, $dU = U_{II} - U_I$, $dV = V_{II} - V_I$), количеством электричества $dq = I dt$ (при этом сами значения I и dt не обязательно должны быть постоянными и заданными), параметрами состояния T и P . Необходимо отметить, что величина d_iS не является полным дифференциалом и определяется закономерностями перехода системы из одного состояния в другое. Одно и то же изменение состояния гальванической ячейки (dS , dU , dV , T , P — постоянны) может быть реализовано тремя различными способами:

- полностью обратимый переход между состояниями I и II, при этом $I \rightarrow 0$ $dt \rightarrow \infty$, $Td_iS = 0$, разность потенциалов принимает равновесное значение $(\varphi_2 - \varphi_1)_{\text{Rev}}$;
- необратимый процесс перехода между состояниями I и II при $\varphi_1 = \varphi_2$ (короткозамкнутая цепь);
- необратимый процесс перехода между состояниями I и II, при этом $(\varphi_2 - \varphi_1)_{\text{Ir}}$ отличается от нуля и от равновесного значения $(\varphi_2 - \varphi_1)_{\text{Rev}}$, также положительна величина d_iS .

Для обратимого, бесконечно медленного перехода между состояниями I и II соотношение (6) принимает вид:

$$dU = TdS - pdV - dq(\varphi_2 - \varphi_1)_{\text{Rev}}, \quad (7)$$

электрохимическое равновесие реализуется на всех границах раздела фаз.

Для второго способа изменения состояния системы можно записать:

$$dU = TdS - pdV - Td_iS_{sc}, \quad (8)$$

где нижний индекс SC указывает на то, что процесс идет в короткозамкнутой системе (short circuit). Принимая определение химического сродства:

$$A = \frac{Td_iS_{sc}}{d\xi}, \quad (9)$$

где ξ координата реакции:

$$I = zF \frac{d\xi}{dt}, \quad dq = zFd\xi, \quad (10)$$

где $z=2, F$ — постоянная Фарадея, приходим к соотношению:

$$(\varphi_2 - \varphi_1)_{\text{Rev}} = \frac{Td_i S_{SC}}{zFd\xi} = \frac{A}{zF}. \quad (11)$$

При $\varphi_2 > \varphi_1$ реакция (5) самопроизвольно протекает слева направо, $d\xi > 0$. Производство энтропии положительно в силу второго начала термодинамики, следовательно, $A > 0$. При $\varphi_2 < \varphi_1$ реакция (5) самопроизвольно протекает справа налево, $d\xi < 0, A < 0$. Величина $(\varphi_2 - \varphi_1)_{\text{Rev}}$ представляет собой ЭДС электрохимической цепи — ΔE_{Rev} .

При неравновесном протекании реакции в гальванической ячейке разность потенциалов $(\varphi_2 - \varphi_1)_{\text{ir}}$ отлична от $(\varphi_2 - \varphi_1)_{\text{Rev}}$, при этом и величина $d_i S$ отлична от нуля и от $d_i S_{sc}$. С учетом (7), (8) и (11) находим:

$$(\varphi_2 - \varphi_1)_{\text{ir}} zFd\xi + Td_i S = Ad\xi, \quad (12)$$

$$Ad\xi - (\varphi_2 - \varphi_1)_{\text{ir}} zFd\xi = Td_i S, \quad (13)$$

Величина ΔE_{Rev} может быть представлена как сумма гальванических потенциалов на различных фазовых границах $(\varphi_2 - \varphi_1)_{\text{Rev}} = (\varphi_{\text{Cu}_2} - \varphi_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{Rev}} - (\varphi_{\text{Zn}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}})_{\text{Rev}} + (\varphi_{\text{Zn}} - \varphi_{\text{Cu}_1})$. Аналогичным образом может быть представлена и ΔE_{ir} :

$$(\varphi_2 - \varphi_1)_{\text{ir}} = (\varphi_{\text{Cu}_2} - \varphi_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{ir}} - (\varphi_{\text{Zn}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}})_{\text{ir}} + (\varphi_{\text{Zn}} - \varphi_{\text{Cu}_1}) \quad (14)$$

Тогда:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{Rev}} - \Delta E_{\text{ir}} &= (\varphi_{\text{Cu}_2} - \varphi_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{Rev}} - \\ &(\varphi_{\text{Cu}_2} - \varphi_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{ir}} + (\varphi_{\text{Zn}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}})_{\text{ir}} - \\ & - (\varphi_{\text{Zn}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}})_{\text{Rev}} = \frac{T}{zF} \frac{d_i S}{|d\xi|} \end{aligned} \quad (15)$$

Введем перенапряжение на медном η_{Cu} , и цинковом η_{Zn} , электродах:

$$\eta_{\text{Cu}} = (\varphi_{\text{Cu}_2} - \varphi_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{Rev}} - (\varphi_{\text{Cu}_2} - \varphi_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{ir}} \quad (16)$$

$$\eta_{\text{Zn}} = (\varphi_{\text{Zn}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}})_{\text{Rev}} - (\varphi_{\text{Zn}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}})_{\text{ir}} \quad (17)$$

Процессы на медном и цинковом электродах пространственно разделены, поэтому, в силу локальной формулировки второго начала термодинамики, должны быть по отдельности положительными и величины производства энтропии при необратимом протекании реакций на медном ($d_i S_{\text{Cu}}$) и цинковом ($d_i S_{\text{Zn}}$) электродах. Тогда:

$$zF\eta_{\text{Cu}}d\xi = Td_i S_{\text{Cu}} > 0, \quad (18)$$

$$-zF\eta_{\text{Zn}}d\xi = Td_i S_{\text{Zn}} > 0. \quad (19)$$

При $d\xi > 0$ на медном электроде протекает восстановление ионов меди, на цинковом — окисление металлического цинка. При протекании катодного процесса потенциал медного электрода смещается в отрицательном направлении, потенциал цинкового электрода при протекании анодного процесса увеличивается ($\eta_{\text{Zn}} < 0$). Следует отметить, что выбор знака для перенапряжения и тока определяется системой соглашений. Лишь условие $Td_i S_j > 0$ для любого j -го электрода должно оставаться неизменным, как следствие второго начала термодинамики.

Разделим соотношения (18) и (19) на dt и введем катодный и анодный токи. В данном случае катодный ток принимаем положительным $I_k = zFd\xi_k/dt > 0$, анодный отрицательным, $I_a = zFd\xi_a/dt < 0$, $d\xi_k$ — изменение координаты полуреакции на катоде:



$d\xi_a$ — изменение координаты полуреакции на аноде:



Величина $d\xi_i$ ($i=a, k$) положительна при протекании полуреакции в сторону восстановления. Данные определения знаков соответствуют принятым в электрохимии. Соотношения (18) и (19) примут вид:

$$I_k \eta_{\text{Cu}} = Td_i S_{\text{Cu}}/dt = \Phi_k, \quad (22)$$

$$I_a \eta_{\text{Zn}} = Td_i S_{\text{Zn}}/dt = \Phi_a, \quad (23)$$

где Φ_i — диссипативная функция — скорость рассеяния свободной энергии в катодном и анодном процессах, соответственно. В вышеизложенном подходе перенапряжение вводится как термодинамическая величина, являющаяся количественной мерой необратимости электродной реакции. Согласно (22) и (23) рассеяние свободной энергии в ходе электродной реакции есть произведение перенапряжения на величину тока соответствующего электродного процесса. Перенапряжение может рассматриваться как обобщенная сила, скорость реакции, выраженная в токовых единицах — как обобщенный поток. Диссипативная функция для электродной реакции имеет такую же билинейную форму, как и для других необратимых процессов: диффузия, химические реакции, теплопроводность и т. д. [22].

Рассмотрим электрохимическую цепь, в которой слева расположен стандартный водородный электрод, справа — вышеописанный медный электрод в растворе собственных ионов. Тогда соотношение (13) можно представить в виде:

$$A_{Cu}d\xi_{Cu} - \varphi_{Cu}zFd\xi_{Cu} = Td_rS, \quad (24)$$

где A_{Cu} — химическое сродство полуреакции (20), φ_{Cu} — потенциал медного электрода, определенный относительно электрода сравнения. Очевидно, при равновесии $Td_rS=0$, $A_{Cu}=(\varphi_{Cu})_{Rev}/zF$ и опять приходим к соотношению:

$$I_{Cu}\eta_{Cu} = \Phi_{Cu}. \quad (25)$$

В (25) все величины отнесены к исследуемому электроду и к протекающей на нем полуреакции. При $P, T = \text{const}$ производство энтропии и диссипативная функция могут быть связаны с изменением электрохимической свободной энергии системы \tilde{G} , включающей только медный электрод электрохимической цепи:

$$\begin{aligned} \frac{Td_rS}{dt} &= \frac{d\tilde{G}}{dt} = \frac{d\tilde{G}d\xi_{Cu}}{d\xi_{Cu}dt} = \\ &= (A_{Cu} - \varphi_{Cu}zF)\frac{d\xi_{Cu}}{dt} = I_{Cu}\eta_{Cu} \end{aligned} \quad (26)$$

Для случая нескольких окислительно-восстановительных реакций (r), одновременно протекающих на одном электроде можно обобщить соотношение (26):

$$\frac{d\tilde{G}}{dt} = \sum_r \frac{d\tilde{G}d\xi_r}{d\xi_rdt} = \sum_r I_r\eta_r = \frac{Td_rS}{dt}. \quad (27)$$

Соотношение (27) определяет скорость рассеяния свободной энергии вследствие совместно протекающих электродных реакций как билинейную функцию обобщенных сил η_r и обобщенных потоков I_r .

Диссипативная функция электрода является суммой вкладов от различных одновременно протекающих электродных реакций. С точки зрения второго начала термодинамики, положительной должна быть только сумма величин $I_r\eta_r$. При этом отдельные слагаемые могут быть как положительными, так и отрицательными. Поскольку все электродные реакции протекают в одной и той же области пространства, вышеприведенное утверждение согласуется и со вторым началом термодинамики в локальной формулировке. Соотношение (27) предоставляет основу для термодинамического анализа переноса свободной энергии (термодинамического сопряжения) между совместно протекающими электродными реакциями.

Примем, что на электроде одновременно протекают две окислительно-восстановительные реакции, тогда:

$$I_1\eta_1 + I_2\eta_2 = \Phi > 0 \quad (28)$$

Второму началу термодинамики не противоречит протекание первой реакции в сторону восстановления при выполнении следующих условий:

$$I_1 > 0, \eta_1 < 0, I_1\eta_1 < 0, I_2\eta_2 > 0, |I_1\eta_1| < |I_2\eta_2|. \quad (29)$$

Как и в случае химических реакций, первую электродную реакцию (эндэргоническую) можно назвать сопряженной, вторую (экзэргоническую) — сопрягающей. За счет частичного «использования» свободной энергии сопрягающей реакции, сопряженная реакция может протекать в направлении обратном тому, которое предписывается термодинамической силой. Так же как и в случае химических реакций, необходимым условием реализации термодинамического сопряжения является наличие общих промежуточных частиц и элементарных стадий для совместно протекающих на электроде реакций. Согласно общему подходу термодинамики необратимых процессов [23] термодинамическое сопряжение может быть представлено функциональной зависимостью обобщенных потоков от обобщенных сил:

$$I_1 = f_1(\eta_1, \eta_2, C_1 \dots C_N), \quad (30)$$

$$I_2 = f_2(\eta_1, \eta_2, C_1 \dots C_N) \quad (31)$$

где $C_1 \dots C_N$ — концентрации компонентов электролита (участники электродных реакций, катализаторы). Конкретный вид соотношений (30), (31) может быть найден только в результате кинетического моделирования. Однако некоторые выводы можно сделать и на основании соотношения (28).

Существует верхний предел для скорости сопряженной реакции:

$$I_1 < \frac{|I_2\eta_2|}{\eta_1} \quad (32)$$

Соотношение (32) связывает термодинамические (η_i) и кинетические величины (I_i). Подобные соотношения могут быть получены только с помощью термодинамики необратимых процессов.

Применим полученные результаты для описания термодинамических закономерностей ионизации меди и серебра при катодной поляризации.

Выражения для диссипативной функции применительно к ионизации меди и серебра в присутствии растворенного кислорода и нитрат-иона в качестве окислителей примут вид:

$$\Phi = \eta_{O_2}i_{O_2} + \eta_{Cu}i_{Cu}, \quad (33)$$

$$\Phi = \eta_{O_2}i_{O_2} + \eta_{Ag}i_{Ag}, \quad (34)$$

$$\Phi = \eta_{O_2}i_{O_2} + \eta_{Cu}i_{Cu} + \eta_{NO_3}i_{NO_3}, \quad (35)$$

где индексы O_2, NO_3, Cu и Ag относятся к парци-

Таблица 1. Параметры термодинамического сопряжения при растворении меди и серебра при катодной поляризации в присутствии окислителей

Электрод	Медь	Медь	Серебро
Раствор	0,1M HNO ₃ +0,9 M NaNO ₃	1M HCl	1M HCl
Катодная реакция	Восстановление нитрат-иона	Восстановление кислорода	Восстановление кислорода
Концентрация ионов металла, M	3,3·10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	2,06·10 ⁻¹²
$i_1\eta_1$, Вт·м ⁻²	-1,961	-5,2·10 ⁻²	-8,52·10 ⁻³
$i_2\eta_2$, Вт·м ⁻²	452,06	59,8	59,8
λ	0,0043	0,0009	0,00014

альным процессам восстановления O₂, нитрата, ионизации Cu и Ag. В (33) — (35) диссипативная функция отнесена к единице площади поверхности, поэтому общий ток I заменен на плотность тока i .

Далее полагаем, как это принято в литературе по электрохимии и коррозии металлов, анодный ток и перенапряжение анодного процесса положительными, соответствующие величины для катодного процесса — отрицательными. Равновесные потенциалы меди и серебра рассчитывали, исходя из экспериментально найденных величин концентраций ионов металла в электролите в условиях катодной поляризации, парциальные токи ионизации вышеуказанных металлов при катодной поляризации также были определены экспериментально в работах [8—10]. Концентрацию NH₄⁺-иона рассчитывали по закону Фарадея к моменту времени $t_{\text{эксп}}/2$, где $t_{\text{эксп}}$ — время выдержки медного электрода при катодном потенциале в кислом нитратном растворе. Выход аммиака по току при восстановлении нитрат-иона принимали 100% [24]. Значение $i_{\text{NO}_3}\eta_{\text{NO}_3}$ на несколько порядков больше чем $i_{\text{O}_2}\eta_{\text{O}_2}$, поэтому учитывали только первую из двух вышеуказанных величин. Большой интерес представляет эффективность передачи свободной энергии от сопрягающего к сопряженному процессу:

$$\lambda = \frac{|\eta_1 i_1|}{|\eta_2 i_2|}, \quad (36)$$

где индекс 1 относится к сопряженному, 2 — к сопрягающему процессам. Например, для биохимических реакций величина λ может достигать 0,9 [18]. Данные и результаты расчетов представлены в табл. 1.

Таким образом, лишь очень небольшая часть свободной энергии передается от процессов восстановления кислорода и нитрат-иона реакциям ионизации меди и серебра. Соотношение (32) выполняется. Эффективность сопряжения на несколько порядков ниже, чем в биохимических процессах.

ВЫВОДЫ

1. Предложено использовать формализм термодинамики необратимых процессов для объяснения ионизации меди и серебра при катодной поляризации в кислых хлоридных и нитратных растворах. Аномальное растворение металлов при катодной поляризации рассматривается как результат термодинамического сопряжения реакций ионизации металла и восстановления окислителя.

2. На основе формализма термодинамики необратимых процессов получены соотношения для диссипативной функции, коэффициента λ , определяющего эффективность передачи свободной энергии от реакции восстановления окислителя процессу ионизации металла. Определены значения λ для ионизации серебра и меди в кислом хлоридном, меди в кислом нитратном растворах. Значения λ оказались порядка 0,001 и 0,0001%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Флорианович Г. М. // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 10. С. 164—169.
2. Захаркина Н. С., Свиридова Л. Н., Коршунов В. И. // Защита металлов. 1985. Т. 21. № 3. С. 362—366.
3. Цыганкова Л. Е., Вигдорovich В. И., Корнева Т. В. и др. // Журнал прикладной химии. 1976. Т. 49. № 6. С. 1323—1327.

4. *Сираки Л., Маркосьян Г. Н., Молодов А. И. и др.* // Электрохимия. 1988. Т. 23. № 7. С. 881—886.
5. *Колотыркин Я. М., Флорианович Г. М.* // Итоги науки. Электрохимия. М.: Изд-во ВИНТИ, 1971. Т. 7. С. 5—64.
6. *Колотыркин Я. М., Флорианович Г. М.* // Защита металлов. 1982. Т. 20. № 1. С. 14—24.
7. *Пономаренко Г. Г., Цинман А. И., Палатник Л. С.* // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202. № 4. С. 815—822.
8. *Волкова Л. Е., Маршаков И. К., Тутукина Н. М. и др.* // Защита металлов. 2006 Т. 42. С. 154—157.
9. *Маршаков И. К., Волкова Л. Е., Тутукина Н. М. и др.* // Вестник ВГУ. Серия: Химия, Биология, Фармация. 2005. № 2. С. 43—53.
10. *Крейзер И. В., Маршаков И. К., Тутукина Н. М. и др.* // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 1. С. 35—39.
11. *Щербаков А. И., Касаткина И. В.* // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 4. С. 435—436.
12. *Дражич Д. М., Попич И. П.* // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 10. С. 1182—1190.
13. *Антропов Л. И., Донченко М. И., Саенко Т. В.* // Защита металлов. 1978. Т. 14. № 6. С. 657—661.
14. *Кришталик Л. И.* // Докл. АН СССР. 1972. Т. 205. № 1. С. 469—472.
15. *Кришталик Л. И.* // Молекулярная биология. 1973. Т. 7. № 6. С. 884—889.
16. *Зарцын И. Д., Шугуров А. Е., Маршаков И. К.* // Защита металлов. 1997. Т. 33. № 5. С. 453—459.
17. *Зарцын И. Д., Шугуров А. Е., Маршаков И. К.* // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 2. С. 159—164.
18. *Кеплен С. Р., Эссиг Э.* Биоэнергетика и линейная термодинамика необратимых процессов (стационарное состояние) / Пер. с англ. Москва: Мир, 1986. 364 с.
19. *Van Rysselberghe P.* Electrochemical affinity — studies in electrochemical thermodynamics and kinetics // Herman and Co.: Paris, 1955. P. 71—92.
20. *Van Rysselberghe P* // J. Phis. Chem. 1953. V. 57. P. 275—280.
21. *Haase R.* // Electrochim. Acta. 1986. V. 31. № 5. P. 545—547.
22. *Пригожин И., Канденуди Д.* Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Изд-во «Мир», 2002. 332 с.
23. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. М.: Изд-во «Мир», 1967. 534 с.
24. *Кварацхелия Р. К.* Электрохимическое восстановление кислородных соединений азота. Тбилиси. Изд-во «Мецниереба», 112 с.

Зарцын Илья Давидович — д.х.н., профессор кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 516860, e-mail: zamet@comch.ru

Федянин Дмитрий Олегович — аспирант кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (950) 7795498, e-mail: wsptsky@yandex.ru

Zartsyn Ilya D. — grand PhD (chemistry sciences), professor of physical chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (4732) 516860, e-mail: zamet@comch.ru

Fedjanin Dmitry O. — post graduate student of physical chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (950) 7795498, e-mail: wsptsky@yandex.ru