

РОЛЬ ПРИРОДЫ И СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ В КИНЕТИКЕ ПАРЦИАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ

Н.В. Шель, И.В. Зарапина, Е.Ю. Копылова, В.И. Вигдорович

Кафедра «Химия», ГОУ ВПО «ТГТУ»

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым

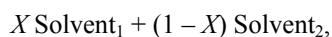
Ключевые слова и фразы: вода; диффузия; железо; ионы водорода; катодная реакция; лимитирующая стадия; разряд; сталь; этиленгликоль.

Аннотация: Исследовано влияние природы индивидуального и состава смешанного растворителя системы $C_2H_4(OH)_2-H_2O$ на кинетику и механизм реакции выделения водорода на железном катоде. Показано, что природа замедленной стадии определяется типом молекул растворителя, сольватирующих поверхность катода. Доказано, что посредством смены природы и состава растворителя, можно целенаправленно переходить от замедленного разряда к лимитирующей стадии рекомбинации $H_{адс}$ и наоборот, меняя при этом условия и уровень абсорбции водорода (наводороживание) твердой фазой.

Изучение влияния природы индивидуального и состава смешанного растворителя на кинетику и механизм электродных реакций представляет собой глобальную научную проблему, к решению которой исследователи, по существу, только приступают. Дело в том, что роль растворителя как среды и как реагента не может быть однозначно выяснена без смены его природы. Указанное утверждение касается закономерностей химических и электрохимических процессов, как гомогенных, так и гетерогенных, протекающих в объеме жидкой фазы и на границе раздела фаз. Это обусловлено невозможностью однозначной оценки влияния молекул сольвента на поведение системы как с точки зрения состояния твердой фазы – электродов, подложки (то же касается и жидких анодов и катодов типа Hg), так и сольватационных эффектов объема раствора.

Замена одного растворителя другим, при постоянстве прочих факторов (природа компонентов раствора, концентрация, ионная сила, диссоциация или ассоциация растворенных веществ), также, как правило, позволяет оценить только изменение интегральных характеристик процесса, но не понять детальную причину явления.

Еще сложнее интерпретировать ситуацию, когда, как показывают экспериментальные данные [1–3], целый ряд характеристических параметров процесса в различных растворителях одинаков, а в их смесях принципиально изменяется. Причина этого изменения, на наш взгляд, в том, что каждая система даже простейшего бинарного состава



где X – мольная доля первого растворителя в его смеси со вторым, представляет собой новый растворитель с присущими ему индивидуальными особенностями.

Именно это и должно проявляться в гетерогенных электрохимических реакциях. В таком случае вместе со сменой состава смешанного растворителя меняется доля поверхности, занимаемая молекулами различных сортов, энергия поверхностной сольватации, поведение диссоциирующих и ассоциирующих компонентов в двойном электрическом слое, их объемная сольватация, диссоциирующая и ассоциирующая способность, сольватная форма электрохимических активных и «инертных» частиц. Под электрохимической активностью мы понимаем способность частиц принимать непосредственное участие в электродных реакциях.

Рассмотрим возможность частного решения указанной проблемы на примере системы $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2-\text{H}^+$ при постоянстве ионной силы раствора μ и природы анионного и катионного состава. С этой целью используем комплексный электролит $x \text{ M HCl} + (1 - x) \text{ M LiCl}$. За счет постоянства μ он позволяет в пределах растворителя одной природы поддерживать, в первом приближении, постоянными коэффициенты активности реакционноспособных частиц. Одновременно кислотность среды C_H^+ с его использованием может меняться в весьма широких пределах без смены природы поверхностно-неактивного катиона Li^+ и неизменности концентрации (будем считать и активности) и поверхностно-активного аниона Cl^- .

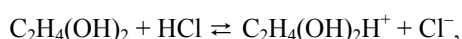
Влияние природы растворителя рассмотрим по отношению к хорошо изученной и значимой для химии и химической технологии реакции выделения водорода (РВВ). Достаточно сказать, что РВВ явилась базовой для изучения закономерностей электрохимической кинетики [4, 5]. Она же является одним из важнейших процессов в развитии водородной энергии.

Рассмотрим влияние природы растворителя на кинетические закономерности РВВ, основываясь на экспериментальных данных на железе [6–10]. Методика эксперимента рассмотрена в [9, 10] и здесь на ней мы останавливаться не будем. Отметим лишь, что измерение перенапряжения водорода проводилось в двух экспериментальных сериях: относительно хлоридсеребряного и равновесного водородного электрода в том же растворе. Это позволило элиминировать во втором случае потенциал жидкостной границы $\text{H}_2\text{O}/\text{смешанный растворитель}$.

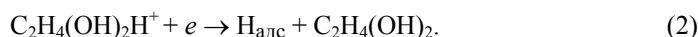
В кислых водных средах стадия разряда имеет вид (реакция Фольмера)



В кислых этиленгликолевых растворах в силу основных свойств воды по отношению к $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ ион гликолия, образующийся в результате взаимодействия



разряжается в катодной реакции по уравнению



При введении добавок воды этот катион пересольватируется согласно реакции



Процесс (3) практически нацело сдвинут вправо в присутствии 10 % масс. воды [11]. Следовательно, в интервале составов x % масс. $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 + (1 - x)$ % масс. H_2O с $0 < (1 - x) < 10$ % протон существует в растворе в двух сольватных формах, указанных выше. Ион гидроксония восстанавливается на катоде по уравнению (1).

Таким образом, если положить в основу классификации превалирующую сольватную форму протона и природу молекул растворителя в объеме раствора, то в $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2-\text{H}^+$ можно выделить следующие подсистемы:

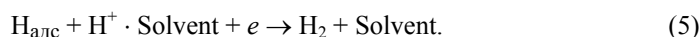
Сольватная форма протона	Природа молекул растворителя
$C_2H_4(OH)_2H^+$	$C_2H_4(OH)_2$
$C_2H_4(OH)_2H^+, H_3O^+$	$C_2H_4(OH)_2$
H_3O^+	$C_2H_4(OH)_2$
H_3O^+	$C_2H_4(OH)_2, H_2O$
H_3O^+	H_2O

Приведенная классификация состояний исследуемой системы достаточно актуальна, так как позволяет дифференцировать ее по природе сольватной формы протона и частиц, сольватирующих поверхность металла. На основании этого следует различать объемную (частицы раствора) и поверхностную (твердой фазы) сольватацию. Вообще говоря, между частицами, участвующими в том и другом сольватационных процессах существует равновесие. Есть основание полагать, что оно устанавливается во времени за доли минуты, следовательно, можно говорить о стационарных концентрациях всех типов частиц, участвующих в электродных реакциях.

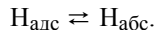
Перейдем непосредственно к рассмотрению кинетики РВВ, предварительно указав, что удаление с поверхности железа адсорбированного атомарного водорода возможно по реакциям Тафеля (в механизме Фольмера–Тафеля)



и Гейровского (механизм Фольмера–Гейровского)



Помимо этого, часть $H_{адс}$ абсорбируется металлом (наводороживание [8])



Если лимитирует любая из следующих стадий: (1), (2), (4) или (5), то этому соответствуют строго определенные характеристические значения кинетических параметров процесса, что дает возможность установить механизм РВВ и природу замедленной стадии [6].

Некоторые данные, позволяющие решить ряд из поднятых выше вопросов, связанных с ролью растворителя, приведены в табл. 1. Из них вполне однозначно вытекают следующие выводы.

РВВ в этиленгликолевых растворах с малым содержанием воды (до 0,1 % масс.) контролируется реакцией разряда (1) и (3). Основной реакционно-активной частицей в этом случае для стадии Фольмера является $C_2H_4(OH)_2H^+$. Концентрация H_3O^+ мала и реакцией (1) можно пренебречь. Это, тем более справедливо, учитывая, что перенапряжение РВВ на железе в этиленгликолевых средах существенно ниже, чем в водных растворах HCl (постоянная ионная сила) [6]. В чистой воде, как индивидуальном растворителе, замедлена также стадия разряда, хотя восстанавливающаяся на железном катоде сольватная форма протона принципиально иная, – ею является ион гидроксония H_3O^+ .

В присутствии 2 % масс. H_2O картина остается прежней, несмотря на то что в объеме раствора в соизмеримых количествах существуют обе сольватные формы водорода. Концентрация H_3O^+ составляет 80 % общего количества носителей кислотных свойств [12]. Увеличение $C_{воды}$ до 5 % масс. принципиально меняет картину (табл. 1), хотя концентрации H_3O^+ и $C_2H_4(OH)_2H^+$ в присутствии 5 % масс. H_2O можно считать соизмеримыми, ибо вклад первой сольватной формы

Таблица 1

**Влияние содержания воды на кинетические параметры реакции
выделения водорода на железе в растворах системы $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2-\text{H}^+$
с составом электролита $x \text{ M HCl} + (1-x) \text{ M LiCl}$**

% масс. H_2O в растворителе	$-\frac{dE}{d \lg i_K}$, В	$\frac{dE}{d \lg C_{\text{H}^+}}$, В	$\left(\frac{\partial \lg i_K}{\partial \lg C_{\text{H}^+}} \right)_E$	$\frac{d\eta_{\text{H}}}{d \lg i_K}$, В	$-\frac{d\eta_{\text{H}}}{d \lg C_{\text{H}^+}}$, В	$\left(\frac{\partial \lg i_K}{\partial \lg C_{\text{H}^+}} \right)_\eta$
0,1	0,112	0,100	1,0	0,110	0,065	0,5
2	0,110	0,110	0,8	0,110	0,065	0,6
5	0,090	0,030	0,4	0,090	0,008	0,1
10	0,116	0,065	0,6	0,060	0	0
20	0,090	0,050	0,55	$\frac{0,045}{0,116}$ *	$\frac{0,005}{0,012}$ *	0,3
80	0,110	0,055	0,7	0,110	0,050	0,5
100	0,100	0,070	0,8	0,100	0,040	0,5

* На поляризационной кривой два линейных участка.

Примечание. Водородная атмосфера, комнатная температура.

протона возрастает лишь до 85 % [12]. Отметим, что наличие лимитирующей реакции Тафеля не дает оснований утверждать, что в индивидуальном растворителе сток $\text{H}_{\text{адс}}$ также обусловлен реакцией рекомбинации. Та же картина имеет место в присутствии 10 (пересольватация по (3) практически завершена) и 20 % масс. H_2O в этиленгликоль-водном растворителе. Между тем в присутствии 80 % масс. воды и, как ранее отмечено, в чисто водной среде вновь замедленной становится реакция Фольмера (1).

Таким образом, сольватная форма протона в изученных условиях не является ответственной за природу лимитирующей стадии. Ее определяет природа сольватирующей поверхность молекул растворителя. Причем, если поверхность железа сольватирует одна форма Solvent_1 или Solvent_2 (в нашем случае $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ или H_2O), то скорость РВВ лимитирует разряд, если адсорбируются одновременно оба типа молекул растворителя – замедлена рекомбинация. Таким образом, в изучаемой системе именно адсорбированный на металле растворитель определяет природу замедленной стадии и степень заполнения поверхности $\text{H}_{\text{адс}}$ (двумерная концентрация которого обычно обозначается через θ_{H}).

Замедленная стадия (4), из самых общих соображений, должна вести к возрастанию θ_{H} , что обуславливает увеличение скорости твердофазной диффузии водорода в металл или, в общем случае, в твердую фазу. В одних процессах – это негативное явление, так как ведет к усилению наводороживания стали и возрастанию ее водородной хрупкости. В других, например, катоды из различного типа углеродных нанотрубок (УНТ), такой эффект обуславливает повышение абсорбции водорода, что важно для создания его аккумуляторов H_2 применительно к водородной энергетике. Причем, этот процесс хорошо управляем, а масса поглощенного УНТ водорода может быть весьма значительной.

В этом отношении представляет несомненный интерес изучение одновременного влияния на кинетику и механизм РВВ добавок воды и стимуляторов наводороживания. Введение гидроарсенат-иона, который в достаточно кислой среде ($C_{\text{H}^+} \gg C_{\text{As(V)}}$) практически нацело переходит в H_3AsO_4 , в этиленгликолевых растворах с концентрацией воды до 0,15 % масс. приводит на железе к переходу от

лимитирующей стадии разряда к замедленной рекомбинации (табл. 2 [9]), хотя соотношение концентрации $C_2H_4(OH)_2$ и H_3O^+ в объеме раствора остается практически неизменным.

Однако меняются условия адсорбции $C_2H_4(OH)_2$, так как часть активных центров в условиях энергетически неоднородной поверхности железа занимают мышьяксодержащие частицы (МСЧ) с As(V).

В присутствии 2 % масс. воды в этиленгликоле введение As(V) вновь приводит к замедленной стадии рекомбинации (рис. 1), по крайней мере в области концентрации ионов водорода 0,10...0,99 моль/л. Влияние $C_{МСЧ}$ и $C_{воды}$ на кинетику РВВ на железе можно проследить по данным табл. 3.

Таблица 2

Кинетические параметры РВВ $C_2H_4(OH)_2H^+$ на железе в этиленгликолевых растворах HCl в присутствии $NaAsO_4^{2-}$, ($C_{воды}^0$ до 0,15 масс. %)

$C_{NaAsO_4^{2-}}^0$, мМ	$-\frac{dE}{d \lg i_K}$, В	$-\frac{dE}{d \lg C_{H^+}}$, В	$\left(\frac{d \lg i_K}{d \lg C_{H^+}}\right)_{E, C_i}$	$\frac{d\eta_H}{d \lg i_K}$, В	$-\frac{d\eta_H}{d \lg C_{H^+}}$, В	$\left(\frac{d \lg i_K}{d \lg C_{H^+}}\right)_{\eta, \tilde{N}_i}$
0,5	0,090	0,040	0,3	0,090	0,030	0
1,0	0,050	0,050	$> 0^*$	0,110	0,025	- " -
5,0	0,070	0,070	- " -	0,115	0,020	- " -
10,0	0,050	0,050	- " -	0,090	0,030	0,3

* Два линейных участка в исследуемом интервале $\tilde{N}_{i+}^0 = 0,05...0,99$ ммоль/л.

Примечание. Водородная атмосфера, комнатная температура.

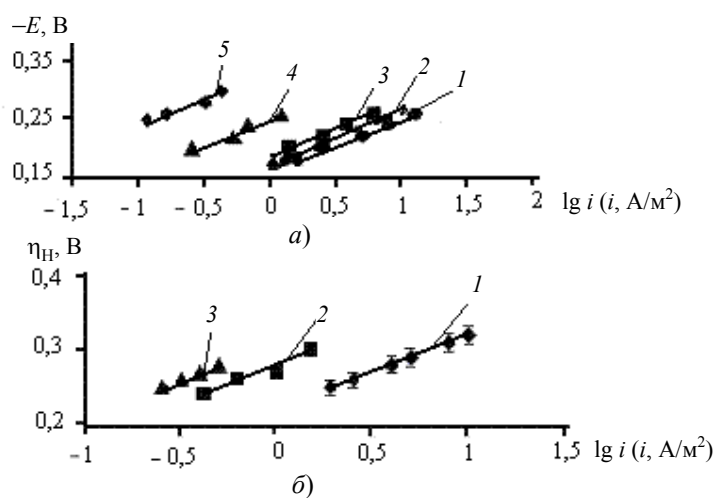


Рис. 1. Кинетика разряда ионов водорода в этиленгликолевых растворах с 2 % масс. H_2O , $C_{NaAsO_4^{2-}} = 1$ мМ и составом электролита x М HCl + $(1-x)$ М LiCl (а)

и перенапряжение водорода на железе армко (б):

$a - C_{H^+}$, моль/л: 1 - 0,99; 2 - 0,5; 3 - 0,1; 4 - 0,05; 5 - 0,01;

$b - C_{H^+}$, моль/л: 1 - 0,1...0,99; 2 - 0,05; 3 - 0,01.

Водородная атмосфера, комнатная температура, неподвижный электрод

Таблица 3

Связь экспериментально наблюдаемых кинетических параметров РВВ с концентрацией HAsO_4^{2-} в обводненных этиленгликолевых растворах с составом электролита $x \text{ M HCl} + (1-x) \text{ M LiCl}$

$C_{\text{HAsO}_4^{2-}}^0$ мМ	$-\frac{dE}{d \lg i_K}$ В	$-\frac{dE}{d \lg C_{\text{H}^+}}$ В	$\left(\frac{d \lg i_K}{d \lg C_{\text{H}^+}}\right)_{E, C_i}$	$\frac{d\eta_{\text{H}}}{d \lg i_K}$ В	$-\frac{d\eta_{\text{H}}}{d \lg C_{\text{H}^+}}$ В	$\left(\frac{d \lg i_K}{d \lg C_{\text{H}^+}}\right)_{\eta, C_i}$
1**	0,100	0,080	$\frac{0,2}{1,0}$ *	0,100	$\frac{0}{0,100}$ *	$\frac{0}{0,1}$ *
5**	0,100	0,060	0,3	0,100	0,110	0
1***	0,110	0,065	0,4	0,110	0	0
10***	0,110	0,80	0,7	0,110	0,030	0,2

* Числитель C_{i+} – 0,1 – 0,99 моль/л, знаменатель – 0,01 – 0,10 моль/л.

** $C_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \%$ масс.

*** $C_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \%$ масс.

Из табл. 3 следует, что раздельное введение добавок воды (5...10 % масс.) и As(V) при всех изученных концентрациях приводит к замедленной реакции рекомбинации. Одновременное их присутствие оставляет природу лимитирующей стадии без изменения [9].

Для выяснения того, насколько общими являются закономерности, определяемые присутствием стимулятора наводороживания, As(V) заменили пиридином – продуктом совершенно иной природы, но вводимым в той же концентрации. Исходили из предположения, что наличие малых $C_{\text{пиридина}}$ (0,5...10 мМ) не скажется на соотношении $C_{\text{иона гидроксония}}/C_{\text{иона гликоля}}$. Вновь исследования проведены на железном электроде (табл. 4) [10].

Наличие пиридина не сказывается на кинетике и механизме РВВ в условно безводном этиленгликоле (до 0,10 % масс. H_2O), так как наблюдаемые кинетические параметры (см. табл. 4) удовлетворительно коррелируют с требованиями теории замедленного разряда [6, 13]. В присутствии 2 % масс. воды картина существенно изменяется. Наличие же 0,5 мМ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ приводит к замедленной стадии рекомбинации на части активных центров поверхности железа (АЦП). С увеличением $C_{\text{пиридина}}$ до 5 мМ и более на всех АЦП реализуется замедленная рекомбинация. Картина остается практически той же с увеличением концентрации воды до 10 и 20 % масс. (см. табл. 4). Но последующий рост $C_{\text{воды}}$ до 50 % масс. вновь принципиально меняет ситуацию. Как в отсутствии, так и в присутствии $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ замедленной становится стадия разряда. Отметим, что, по нашим данным, полученным из независимых экспериментов, в этом случае молекулы воды полностью вытесняют с поверхности железа частицы спирта.

Влияние воды на перенапряжение РВВ на железе в изученных условиях показано на рис. 2. Роль воды весьма существенна. Таким образом, механизм РВВ на железе и природа замедленной стадии процесса полностью определяются типом адсорбированных частиц. Это четко проявляется как в средах, не содержащих стимуляторов наводороживания, так и в их присутствии. Следовательно, меняя

Таблица 4

Кинетические параметры РВВ на железе в растворах системы $C_2H_4(OH)_2-H_2O-HCl-C_5H_5N$
с составом электролита x М HCl + $(1-x)$ М $LiCl$ в присутствии пиридина

$C_{H_2O}^{исх}$, % масс.	$C_{пиридина}$, мМ	$-\frac{dE}{d \lg i_K}$, В	$-\frac{dE}{d \lg C_{H^+}}$, В	$\left(\frac{d \lg i_K}{d \lg C_{H^+}}\right)_{E, C_i}$	$\frac{d\eta_H}{d \lg i_K}$, В	$-\frac{d\eta_H}{d \lg C_{H^+}}$, В	$\left(\frac{d \lg i_K}{d \lg C_{H^+}}\right)_{\eta, \tilde{N}_i}$
1	2	3	4	5	6	7	8
0,1	0	0,110	0,085	0,85	0,110	0,055	0,50
	0,5	0,110	0,115	1,0	0,110	0,055	0,50
	1	0,110	0,095	0,90	0,110	0,060	0,60
	3	0,100	0,090	0,95	0,100	0,050	0,50
	5	0,100	0,100	0,95	0,100	0,055	0,50
	10	0,100	0,095	0,90	0,100	0,060	0,50
2	0	0,120	0,100	0,90	0,120	0,060	0,55
	0,5	0,090	0,050	0,50	0,090	0,025	0,35
	1	0,090	0,035	0,40	0,090	0,025	0,30
	3	0,095	0,050	0,50	0,095	0,020	0,20
	5	0,100	0,055	0,50	0,100	0,000	0,00
	10	0,095	0,060	0,60	0,095	0,000	0,00
10	0	0,070	0,045	0,70	0,070	0,025	0,20
	0,5	0,065	0,030	0,50	0,065	0,010	0,15

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5	6	7	8
10	1	0,065	0,040	0,60	0,065	0,000	0,00
	3	0,070	0,040	0,50	0,070	0,015	0,15
	5	0,055	0,035	0,55	0,055	0,000	0,00
	10	0,060	0,030	0,45	0,060	0,000	0,00
20	0	0,065	0,040	0,60	0,065	0,000	0,00
	0,5	0,065	0,030	0,50	0,065	0,010	0,15
	1	0,070	0,045	0,70	0,070	0,025	0,20
	3	0,070	0,040	0,50	0,070	0,015	0,15
	5	0,065	0,030	0,45	0,065	0,000	0,00
	10	0,055	0,035	0,55	0,055	0,000	0,00
50	0	0,120	0,100	0,90	0,120	0,060	0,55
	0,5	0,120	0,085	0,85	0,120	0,055	0,50
	1	0,110	0,095	0,90	0,110	0,060	0,60
	3	0,110	0,090	0,95	0,110	0,050	0,50
	5	0,100	0,095	0,90	0,100	0,060	0,50
	10	0,100	0,100	0,95	0,100	0,055	0,50

Примечание. Водородная атмосфера, комнатная температура.

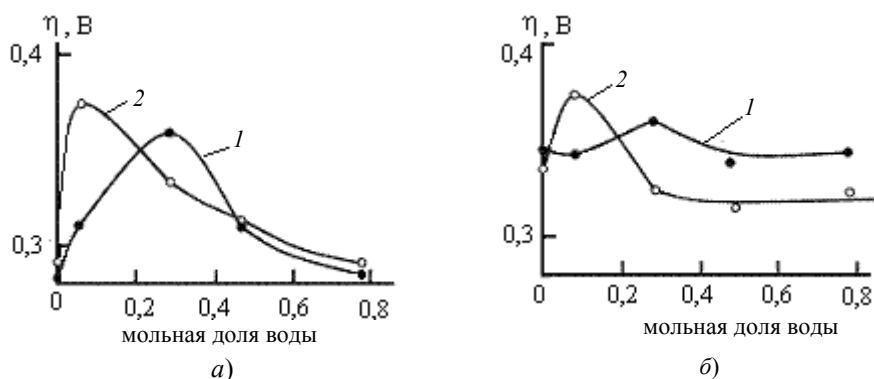


Рис. 2. Зависимость перенапряжения водорода на железе от мольной доли воды в смешанном растворителе ($i_k = 4 \text{ A/m}^2$) в 0,99 М (а) и 0,1 М (б) растворах HCl:

Спиридиния, мМ: 1 – 1; 2 – 10. Комнатная температура

природу индивидуального или состав смешанного растворителя, можно регулировать долю поверхности металла, занятой атомарным водородом, и его абсорбцию твердой фазой.

Список литературы

1. Вигдорович, В.И. Влияние катодной поляризации на диффузию водорода через стальную мембрану из этиленгликолевых растворов HCl, содержащих As(V) / В.И. Вигдорович, Е.Ю. Копылова // Электрохимия. – 2004. – Т. 40, № 2. – С. 175–179.
2. Вигдорович, В.И. Влияние анодной поляризации на диффузию водорода через стальную мембрану в этиленгликолевых растворах HCl, содержащих Na_2HAsO_4 / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, Е.Ю. Копылова // Электрохимия. – 2005. – Т. 41, № 4. – С. 400–408.
3. Vigdorovich M.V., Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E. Hydrogen diffusion through the steel membrane in conditions of its anodic polarisation // J. of Electroanalytical Chemistry. – 2006. – V. 596. – P. 1–6.
4. Фрумкин, А.Н. Электродные процессы : избр. тр. / А.Н. Фрумкин. – М. : Наука, 1987. – 336 с.
5. Фрумкин, А.Н. Перенапряжение водорода : избр. тр. / А.Н. Фрумкин. – М. : Наука, 1988. – 240 с.
6. Взаимосвязь кинетики восстановления ионов водорода на железе и поток диффузии водорода в углеродистую сталь в кислых растворах / В.И. Вигдорович [и др.] // Электрохимия. – 2001. – Т. 37, № 12. – С. 1437–1445.
7. Вигдорович, В.И. Влияние анодной поляризации на диффузию водорода через стальную мембрану в этиленгликолевых растворах HCl / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, Т.П. Дьячкова // Электрохимия. – 2002. – Т. 38, № 6. – С. 719–729.
8. Влияние катодной поляризации стальной мембраны и кислотности спиртовых растворов HCl на соотношение скоростей реакции выделения водорода и его твердофазной диффузии / Л.Е. Цыганкова [и др.] // Электрохимия. – 2007. – Т. 43, № 7. – С. 843–850.
9. Копылова, Е.Ю. Влияние As(V) и воды на кинетику разряда H^+ (Solv) на железе и диффузию водорода через стальную мембрану в кислых этиленгликолевых средах : дис. ... канд. хим. наук : 05.17.03 : защищена 13.02.2004 ; утв. 19.04.2004 / Копылова Елена Юрьевна. – Тамбов, 2004. – 155 с.

10. Зарапина, И.В. Влияние сольватационных эффектов и пиридина на кинетику реакции выделения водорода и его диффузию через стальную мембрану в кислых этиленгликолевых растворах : дис. ... канд. хим. наук : 05.17.03 : защищена 16.11.2006 ; утв. 16.02.2007 / Зарапина Ирина Вячеславовна. – Тамбов, 2004. – 163 с.

11. Вигдорович, В.И. Сольватационные эффекты в бинарных смесях органический растворитель–вода и кинетика электродных процессов / В.И. Вигдорович, Т.Р. Агладзе // Электрохимия. – 1975. – Т. 11, № 2. – С. 214–218.

12. Вигдорович, В.И. Кислотно-основные взаимодействия и концентрация ионов лиония и лиата в этиленгликолевых, метанольных и этанольных растворах хлористого водорода, содержащих небольшие добавки воды / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова // Журн. физ. химии. – 1976. – Т. 50, № 11. – С. 2968–2970.

13. Кинетика электродных процессов / А.Н. Фрумкин [и др.]. – М. : Изд-во Моск. гос. ун-та, 1952. – 240 с.

The Role of the Nature and Content of Solvent in Kinetics of Partial Electrode Reactions

N.V. Shel, I.V. Zarapina, E.Yu. Kopylova, V.I. Vigdorovich

Department "Chemistry", TSTU

Key words and phrases: cathode reaction; charge; diffusion; ethylene glycol; hydrogen ions; iron; limiting stage; water; steel.

Abstract: The paper studies the influence of the nature of separate solvent and content of mixed solvent of the system $C_2H_4(OH)_2-H_2O$ on kinetics and mechanism of the reaction of hydrogen emission on iron cathode. It is shown that the nature of the slow stage is determined by the type of molecules of the solvent, solvating the cathode surface. It is proved that by changing the nature and content of the solvent it is possible to transfer from slow charge to the limiting stage of re-combination H_{ads} , and vice versa, thus changing the conditions and level of hydrogen absorption by solid phase.

Rolle der Natur und des Bestandes des Lösungsmittels in der Kinetik der partiellen Elektrodenreaktionen

Zusammenfassung: Es ist den Einfluss der Natur des Individuelllösungsmittels und des Bestandes des gemischten Lösungsmittels des Systems $C_2H_4(OH)_2-H_2O$ auf die Kinetik und den Mechanismus der Reaktion der Absonderung des Wasserstoffes auf der eisernen Kathode untersucht. Es ist gezeigt, dass die Natur des verzögerten Stadiums vom Typ der die Oberfläche der Kathode solvatisierenden Moleküle des Lösungsmittels bestimmt wird. Es ist, dass man mittels des Wechsels der Natur und des Bestandes des Lösungsmittels von der verzögerten Kategorie zum limitierenden Stadium der Rekombination H_{ads} und umgekehrt tauschend dabei die Bedingungen und das Niveau der Absorption des Wasserstoffes (Wasserstoffanreicherung) der festen Phase zielgerichtet übergehen kann.

Rôle de la nature et de la composition du dissolvant dans la cinétique des réactions partielles d'électrode

Résumé: Est étudiée l'influence de la nature de l'individuel et de la composition mixte du dissolvant du système $C_2H_4(OH)_2-H_2O$ sur la cinétique et le mécanisme de la réaction du dégagement de l'hydrogène sur une cathode ferreuse. Est montré que la nature du stade ralenti est définie par le type des molécules du dissolvant solvatant la surface de la cathode. Est prouvé que par l'intermédiaire du changement de la nature et de la composition du dissolvant on peut passer objectivement de la charge ralentie au stade de recombinaison limitant H_{ads} et inversement en changeant les conditions et le niveau de l'absorption de l'hydrogène par une phase solide.
