

УДК 541.138

© 1990 г.

## ЭЛЕКТРОХИМИЯ КОРОТКОЖИВУЩИХ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ЧАСТИЦ

*Бендерский В. А., Кривенко А. Г.*

Рассмотрены результаты исследования электродных реакций атомов водорода, простых органических радикалов и ионов аномальной валентности методами импульсного радиолиза и лазерной фотоэлектронной эмиссии из металла в раствор.

Библиография — 119 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	3
II. Генерация короткоживущих промежуточных частиц . . . . .	4
III. Кинетические закономерности изменения тока электродных реакций . . . . .	5
IV. Полярограммы частиц, генерируемых переменным током фотоэлектронной эмиссии . . . . .	10
V. Разрешенные во времени полярограммы промежуточных частиц . . . . .	13
VI. Электродные реакции атомов водорода . . . . .	14
VII. Промежуточные частицы электрохимического углеродного цикла . . . . .	19
VIII. Электрохимия алкильных и гидроксильных радикалов . . . . .	24
IX. Шкала рK слабых СН-кислот . . . . .	26
X. Промежуточные частицы электрохимического азотного цикла . . . . .	30
XI. Восстановление ионов аномальной валентности . . . . .	34
XII. Заключение . . . . .	35

### I. ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические процессы в большинстве своем являются многоэлектронными и состоят из последовательности одноэлектронных стадий, в которых образуются и испытывают дальнейшие превращения промежуточные частицы (ПЧ). Поскольку эти частицы обычно обладают более высокой свободной энергией, чем реагенты и продукты, их образование определяет энергетический барьер процесса в целом, характеризуемый значением перенапряжения. Поэтому электрохимия ПЧ является необходимой составной частью современной электрохимии точно так же, как изучение химических превращений ПЧ — частью химической кинетики вообще. Поскольку ПЧ вступают в электродные реакции, находясь в адсорбированном состоянии на электроде или дифундируя к нему из приэлектродного слоя раствора, в электрохимии короткоживущих ПЧ используются методы, позволяющие определить концентрацию или ток электродных реакций ПЧ непосредственно после момента их генерации. Широко распространены нестационарные электрохимические методы, в которых ПЧ генерируются начальным импульсом тока, а их последующие превращения регистрируются по дальнейшим изменениям тока и потенциала электрода. Этими методами изучено значительное число реакций свободных радикалов и ионов аномальной валентности (см., в частности, обзор [1]) с характеристическими временами превращений больше  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  с. Изучение более быстрых процессов с участием ПЧ ограничено токами заряжения двойного электрического слоя при изменении потенциала. Это ограничение стимулировало развитие методов импульсного электрохимического радиолиза (ИЭХР) и лазерной фотоэлектронной эмиссии из металла в раствор электролита (ЛФЭ), в которых ПЧ генерируются при постоянном потенциале электрода. В настоящем обзоре рассмотрены принципы этих

новых методов и суммированы основные результаты их применения. Главное внимание уделено методу ЛФЭ, поскольку данные по ИЭХР подробно изложены в обзорах [2, 3].

Последовательность процессов, протекающих в растворе после импульса фотоэлектронной эмиссии из металла, к настоящему времени достаточно подробно изучена [4, 5]. Эмиттированные электроны, энергия которых обычно составляет от 0,5 до 2 эВ, термализуются и гидратируются в водном растворе, причем гидратированные электроны ( $e_{aq}^-$ ) находятся на расстоянии  $l \sim 3$  нм от поверхности электрода. Эти электроны либо диффундируют к электроду и возвращаются в металл, либо захватываются введенным в раствор акцептором, образуя ПЧ в приэлектродном слое приблизительно того же размера. В результате перечисленных быстрых процессов, при наносекундной длительности вызывающих фотоэмиссию лазерных импульсов, вблизи электрода образуется источник ПЧ, диффундирующих к электроду и участвующих в электродных реакциях, что сопровождается изменением тока или потенциала. Кинетика этого изменения непосредственно определяется константами скорости электродных реакций, что позволяет измерять их абсолютные значения вплоть до  $10^8$  с<sup>-1</sup>. Отсутствие диффузионных ограничений, присущих электрохимическим измерениям, в методе ЛФЭ обусловлено указанным выше малым размером источника ПЧ. Особенность метода состоит также в том, что константы скорости измеряют при не зависящей от потенциала малой степени заполнения поверхности ПЧ, количества которых контролируется интенсивностью лазерных импульсов и обычно не превышает  $10^{11}$  см<sup>-2</sup>. Следует также отметить, что, несмотря на малую величину эмиттируемого заряда, импульсные токи при ЛФЭ достаточно велики ( $\geq 10^{-1}$  А/см<sup>2</sup>), так что влияние загрязнений является менее существенным, чем в обычных электрохимических измерениях при малых перенапряжениях.

При близости скоростей генерации ПЧ в методах ЛФЭ и ИЭХР первый из них обладает двумя важными преимуществами: отсутствием мешающих наблюдению реакций первичных продуктов радиолиза (в первую очередь пероксида водорода) и диффузионных ограничений. При ИЭХР из-за равномерной генерации ПЧ в объеме раствора их токи ограничены диффузией и объемной рекомбинацией, что позволяет измерять константы скорости лишь в сравнительно узком интервале от  $10^3$  до  $10^5$  с<sup>-1</sup>. В методе ЛФЭ, как показано ниже, значения констант, доступных измерению, лежат в интервале  $10^0 - 10^7$  с<sup>-1</sup>.

Идея использовать импульсные фотоэмиссионные измерения для изучения быстрых электродных реакций ПЧ была выдвинута еще в 1971 г. [6, 7], однако лишь несколько лет спустя [8, 9] удалось создать аппаратуру для количественных измерений.

## II. ГЕНЕРАЦИЯ КОРОТКОЖИВУЩИХ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ЧАСТИЦ

Подбирай акцептор на основе радиационно-химических данных [10, 11], можно получить большинство ПЧ многоэлектронных электродных процессов, что придает универсальность методам ИЭХР и ЛФЭ. В табл. 1 приведены константы скорости  $k_a$  реакций получения ПЧ, электрохимию которых изучали методом ЛФЭ. Когда для получения требуемой частицы трудно подобрать акцептор  $e_{aq}^-$  как, например, в случае гидроксиалкильных радикалов, используют реакции OH-радикалов и H-атомов, предварительно генерируемых в растворе посредством взаимодействия  $e_{aq}^-$  с гемиоксидом азота и ионами водорода соответственно. Реакции, перечисленные в табл. 1, изучены методами импульсного радиолиза с идентификацией ПЧ по спектрам поглощения. Большинство ПЧ идентифицировано также по спектрам ЭПР облученных замороженных растворов соответствующих акцепторов.

### III. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ТОКА ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ

Для расчета изменений во времени тока или эмиттированного заряда при ЛФЭ решают нестационарные уравнения диффузии  $e_{aq}^-$  и ПЧ. Подробный анализ дан в [5, 12, 13]. Концентрация  $e_{aq}^-$  описывается уравнением

$$\frac{dn}{dt} = D_e \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - k_a N_a n + \frac{I_0}{l} \exp(-x/l) f(t), \quad (1)$$

где  $D_e$  — коэффициент диффузии  $e_{aq}^-$ ;  $k_a$  — константа скорости захвата  $e_{aq}^-$  акцептором, введенным в раствор в концентрации  $N_a$ ;  $I_0$  — ток фотоэмиссии, генерируемый лазерным импульсом, форма которого описывается функцией времени  $f(t)$ ;  $l$  — характерный размер источника  $e_{aq}^-$ . Вследствие высокой скорости электродной реакции  $e_{aq}^-$  величина  $n(0, t) = 0$ . Для концентрации стабильных<sup>1</sup> в растворе ПЧ  $n_1(x, t)$  справедливо уравнение

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2} + k_a N_a n. \quad (2)$$

В результате диффузии ПЧ создается их поток в плоскость адсорбции  $x=0$ , равный  $\kappa_a n_1(0, t)$ , где  $\kappa_a$  — константа скорости адсорбции, имеющая размерность см/с. Адсорбированные частицы десорбируются с кон-

Таблица I

Константы скорости реакций получения ПЧ, изученных методами ЛФЭ [10]

а) Реакции с участием акцепторов  $e_{aq}^-$

ПЧ	Акцептор	$k_a \cdot 10^{-9}$ , моль $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	ПЧ	Акцептор	$k_a \cdot 10^{-9}$ , моль $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
H	$\text{H}_3\text{O}^+$	8	$\text{CFCl}_2$	$\text{CFCl}_3$	16
OH	$\text{N}_2\text{O}$	6	$\text{CF}_3$	$\text{CF}_3\text{Cl}$	7
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{Cl}$	1,1	$\text{CCl}_3$	$\text{CCl}_4$	30
$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	0,8	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	9
$\text{n-C}_3\text{H}_7$	$\text{n-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	0,7	$\text{HCO}$	$\text{H}_2\text{CO}_2$	0,2
$\text{n-C}_4\text{H}_9$	$\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	0,4	$(\text{CH}_3)_2\text{COH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	4	$\text{CO}_2^-$	$\text{CO}_2$	8
$\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	6	$\text{NO}_3^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	11
$\text{CHFCl}$	$\text{CHFCl}_2$	3	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_2^-$	4
$\text{CHF}_2$	$\text{CHF}_2\text{Cl}$	3	$\text{NO}^-$	$\text{NO}$	30
$\text{CHCl}_2$	$\text{CHCl}_3$	30	$\text{NH}_2$	$\text{NH}_2\text{OH}$	0,9
$\text{CF}_2\text{Cl}$	$\text{CF}_2\text{Cl}_2$	14	$\text{BrO}_2$	$\text{BrO}_3^-$	3

б) Реакции с участием акцепторов OH

ПЧ	Акцептор	$k_a \cdot 10^{-9}$ , моль $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	ПЧ	Акцептор	$k_a \cdot 10^{-9}$ , моль $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
$\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	0,6	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{Cl}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	7
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_4$	3	$\text{CO}_2^-$	$\text{HCO}_2^-$	3
$\text{CH}_3\text{CHOH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	2	$\text{NH}_2\text{O}$	$\text{NH}_2\text{OH}$	9

стантой скорости  $W_d$  и вступают в электродные реакции с суммарной константой скорости  $W = W_2 + W_3$  ( $W_2$  и  $W_3$  — константы скорости окисления и восстановления ПЧ соответственно). Поверхностная концентрация ПЧ ( $\Gamma$ ) подчиняется уравнению

$$\frac{d\Gamma}{dt} = \kappa_a n_1(0, t) - (W_d + W)\Gamma. \quad (3)$$

<sup>1</sup> Случай, когда ПЧ превращается в объеме, рассмотрен в [7]. Стабильность ПЧ означает, что время их гомогенного превращения больше времени попадания на электрод.

В силу непрерывности потока при  $x=0$  возникает граничное условие

$$D(\partial n_1/\partial x)_{x=0} = \kappa_a n_1(0, t) - W_d \Gamma. \quad (4)$$

Рассматриваемая схема адсорбции – десорбции электрохимически активных ПЧ справедлива, если степень заполнения мала, т. е.  $\kappa_a$  и  $W_d$  не зависят от  $\Gamma$ . Если константа скорости  $W$  меньше скорости процессов с участием  $e_{aq}^-$  и обратной величины времени лазерного импульса  $t_0$ , т. е.

$$W < D_e/l^2, k_a N_a, t_0^{-1}, \quad (5)$$

уравнение изменения тока во времени не зависит от длительности импульса лазера, характерной длины источника  $l$  и скорости захвата  $e_{aq}^-$ . Из решения уравнений (1) и (2) следует [13], что форма кинетических кривых эмиттируемого в раствор заряда  $Q(t)$  определяется параметром

$$\xi = 4\kappa_a W/W_d^2 D \quad (6)$$

и в зависимости от его значения описывается одним из соотношений ( $t > t_0$ ):

$$Q/Q_m = \begin{cases} 1 + \frac{W_3 - W_2}{W_3 + W_2} (1 - \exp(-Wt)), & \xi \gg 1; \\ 1 + \frac{W_3 - W_2}{W_3 + W_2} \left(1 - \frac{1}{\kappa} \sqrt{\frac{D}{\pi t}}\right), & \xi \ll 1, \kappa \sqrt{t/D} > 1, \end{cases} \quad (7)$$

где  $Q_m$  – количество  $e_{aq}^-$ , захваченных акцептором, а  $\kappa$  – эффективная константа скорости электродной реакции, определяемая квазистационарным током

$$\kappa = \kappa_a \frac{W}{W + W_d}. \quad (8)$$

Константы скорости адсорбции и десорбции связаны условием детального равновесия

$$\frac{\kappa_a}{W_d} = \frac{\Gamma_0}{N_0} \exp\left(-\frac{\Delta G_a^0}{RT}\right), \quad (9)$$

где  $\Delta G_a^0$  – свободная энергия адсорбции, отвечающая выбранным стандартным объемной ( $N_0$ ) и поверхностной ( $\Gamma_0$ ) концентрациям. С учетом (9) условие  $\xi \gg 1$  означает, что кинетические кривые  $Q(t)$  имеют экспоненциальную форму в следующем интервале значений  $W$ :

$$\frac{\kappa_a^2}{D} > W > \frac{D}{4} \left(\frac{N_0}{\Gamma_0}\right)^2 \exp\left(-\frac{2\Delta G_a^0}{RT}\right) = W_{\min}. \quad (10)$$

Верхняя граница интервала определяется условием малости  $W$  по сравнению со скоростью адсорбции. Противоположное неравенство соответствует диффузионно-контролируемым реакциям, скорость которых ограничена транспортом реагента к поверхности. Значения  $W$  в этом случае превышают  $10^8 \text{ с}^{-1}$  и не могут быть измерены методом ЛФЭ из-за нарушения условий (5). Нижняя граница зависит от  $\Delta G_a^0$  и при  $\Delta G_a^0 < -25 \text{ кДж/моль}$  не превышает  $1 \text{ с}^{-1}$  при следующих типичных значениях остальных параметров:  $N_0 = 64 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  (стандартный 1 М раствор),  $\Gamma_0 = 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ,  $D = 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $T = 300 \text{ К}$ . Оценка  $W_{\min}$  показывает, что даже в случае сравнительно слабо адсорбирующихся ПЧ интервал значений  $W$ , удовлетворяющих соотношению (10), превышает 7–8 порядков. При выполнении условия (10) адсорбционное равновесие отсутствует и ПЧ вступают в электродные реакции, не успевая десорбироваться. В противоположном случае, когда  $\xi \ll 1$ , устанавливается адсорбционное равновесие, изменяется форма кинетических кривых и  $Q(t)$  характеризуется эффективной константой скорости  $\kappa$ , как

и в обычных электрохимических измерениях, в условиях квазистационарности тока:  $j_e = \kappa n_1(0)$ . Интервал поддающихся изменению значений  $\kappa$  ограничен условием

$$\kappa < \sqrt{W_{\min} D}, \sqrt{k_a N_a D}, \sqrt{D/t_0}, D/l \quad (11)$$

из которого следует, что методом ЛФЭ могут быть измерены константы скорости электродных реакций неадсорбирующихся ПЧ ( $\Delta G_a^{\circ} \geq 0$ ) вплоть до 30–50 см/с.

Как следует из условий (7), кинетические кривые  $Q(t)$  определяются наличием двух сигналов: начального быстрого сигнала, отвечающего фотоэмиссии и возвращению в электрод  $e_{aq}^-$ , не захваченных акцептором, и последующего более медленного сигнала, обусловленного электродными реакциями ПЧ. Отношение амплитуд этих сигналов, равное  $Q(t)/Q_m - 1$  при  $t \rightarrow \infty$  отвечает числу электронов, переходящих из металла в раствор, в расчете на один электрон, захваченный акцептором, т. е. на одну ПЧ, так что  $Q(\infty)/Q_m - 1$  – это порядок ( $n$ ) электродной реакции



по электронам. Значения  $n$ , в отличие от  $W$ , можно также определить, измеряя относительные величины, фототока при стационарной фотоэмиссии в исследуемый раствор и раствор, для которого  $n$  известно [4, 5]. В качестве последнего обычно используют растворы  $N_2O$ , в которых при захвате  $e_{aq}^-$  образуются OH-радикалы, восстанавливающиеся во всей рабочей области ртутного электрода, так, что  $n = 1$ .

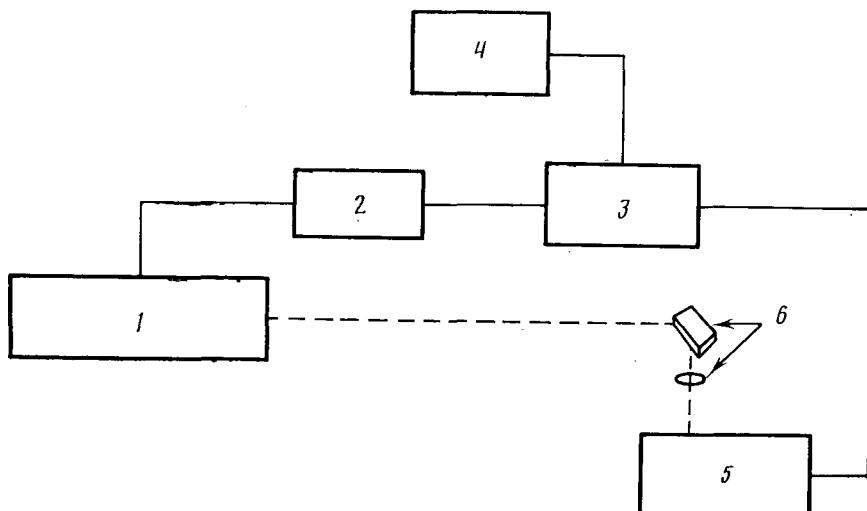


Рис. 1. Блок-схема лазерного электрохимического релаксометра: 1 — квантовый генератор, 2 — схема синхронизации, 3 — стробоскопический осциллограф, 4 — самописец, 5 — измерительная ячейка с усилителем и схемой поляризации, 6 — система фокусировки луча лазера

Для измерений  $Q(t)$  применяют лазерный электрохимический релаксометр [5, 9, 14, 15] (рис. 1). В качестве источников света используют азотный лазер с длиной волны 337 нм, 4-ю гармонику неодимового лазера (265 нм) и эксимерные лазеры (220 и 248 нм) [15]. Чтобы избежать наложения эффектов, обусловленных импульсным нагревом электрода, возникновением капиллярных волн (в случае электродов из жидких металлов) и обеднением приэлектродного слоя акцептором, интенсивность света ограничивают 700 кВт/см<sup>2</sup> при длительности импульса  $\sim 10^{-8}$  с. Наиболее удобна для измерений область 20–200 кВт/см<sup>2</sup>. Ограничение интенсивности света и низкий квантовый выход фотоэмиссии ( $\sim 10^{-4}$  А/Вт) приводят к необходимости регистрировать слабые сигналы в широкой полосе частот. Наиболее удобной оказалась

стробоскопическая схема регистрации, в которой используют повторяющиеся с частотой 6–25 Гц лазерные импульсы и сигнал, измеряемый при заданных моментах времени (относительно импульса лазера) и потенциале электрода. Время записи сигнала составляет 30–40 с, что позволяет производить усреднение по большому ( $\sim 10^3$ ) числу импульсов. При развертке по времени релаксометр позволяет получить кинетические кривые  $Q(t)$ , а при развертке по потенциалу  $E$  – зависимость  $Q(E)$  в выбранный момент времени. Конструктивной особенностью ячейки с ртутным электродом, обеспечивающей подавление капиллярных волн, является применение в ней фотокатода с плоской поверхностью ртути, которая находится в амальгамированном платиновом капилляре и заменяется после каждого цикла развертки.

Регистрируемый сигнал  $V(t)$  равен изменению потенциала электрода, вызванному изменением его заряда, и описывается соотношением [5]

$$V(t) = \frac{1}{C} \int_0^t \frac{dQ(t')}{dt'} \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_0}\right) dt', \quad (13)$$

где  $C$  – емкость двойного электрического слоя;  $\tau_0 = RC$  – постоянная времени электрохимической ячейки и входной цепи;  $R$  – их суммарное омическое сопротивление. Из уравнений (7) (при  $\xi \gg 1$ ) и (13) следует, что

$$\frac{V}{V_m} = \frac{2W_3\tau_0 - 1}{W\tau_0 - 1} \exp(-t/\tau_0) - \frac{(W_3 - W_2)\tau_0}{W\tau_0 - 1} \exp(-Wt), \quad t \geq t_0, \quad (14)$$

где  $V_m = Q_m/C$ . При  $W\tau_0 \gg 1$  имеем  $V(t) = Q(t)/C$ . Этот режим измерения заряда используют при значениях  $W$  от  $10^7$  до  $10^4$  с<sup>-1</sup>, поскольку  $\tau_0$  обычно составляет  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  с. Для измерения констант скорости более медленных реакций применяют токовый режим, при котором  $W\tau_0 \ll 1$  и

$$V/V_m = \exp(t/\tau_0) + (W_3 - W_2)\tau_0 \exp(-Wt). \quad (15)$$

Чтобы расширить диапазон измерения констант в токовом режиме, уменьшают  $\tau_0$  и увеличивают  $t_0$ . Применение преобразователей ток – напряжение с близким к нулю входным сопротивлением уменьшает  $\tau_0$  до 3–5 мкс, так что наибольшие значения  $W$ , измеряемые в токовом режиме, составляют  $10^5$  с<sup>-1</sup> [16]. Для измерения  $W \leq 10^3$  с<sup>-1</sup> используют импульсы непрерывного гелий-кадмийового лазера ( $\lambda = 325$  нм), формируемые механическим модулятором, а также применяют методы периодического освещения [17]. Сочетание двух режимов измерения (заряда и тока) позволяет охватить диапазон значений  $W$  от 1 до  $10^7$  с<sup>-1</sup>, что удовлетворяет неравенствам (10).

Кинетические кривые обрабатывают с помощью соотношений (14) и (15). Точность определения  $W$  ограничена разбросом амплитуды лазерных импульсов и, как правило, составляет 10–15%. Как следует из (7), форма кинетических кривых отклоняется от экспоненциальной при  $\xi \approx 1$ . Для электродных реакций, характеристическое время которых меньше  $10^{-4}$  с,  $\xi \leq 1$  при скоростях десорбции, превышающих  $10^5$  с<sup>-1</sup>, т. е. в случае практически не адсорбирующихся частиц ( $\Delta G_a^0 > -10$  кДж/моль). Анализ кривых  $V(t)$  позволяет не только определить абсолютные значения  $W$  или  $\kappa$ , но и установить, в каком состоянии – адсорбированном или нет – происходит перенос электрона.

Типичные кривые  $V(t)$  приведены на рис. 2, 3. Изменения формы и характеристических времен этих кривых обусловлены изменениями  $W_2$  и  $W_3$  в зависимости от потенциала электрода<sup>2</sup>. Скорость быстрых реакций адсорбированных атомов водорода измеряют в зарядовом режиме. В катодной области потенциалов, где преобладающим является восстановление Н-атомов, кривые  $V(t)$  состоят из короткого начального участка и участка более медленного удвоения эмиттированного (захва-

<sup>2</sup> Все значения  $E$ , кроме стандартных, указаны относительно насыщенного каломельного электрода.

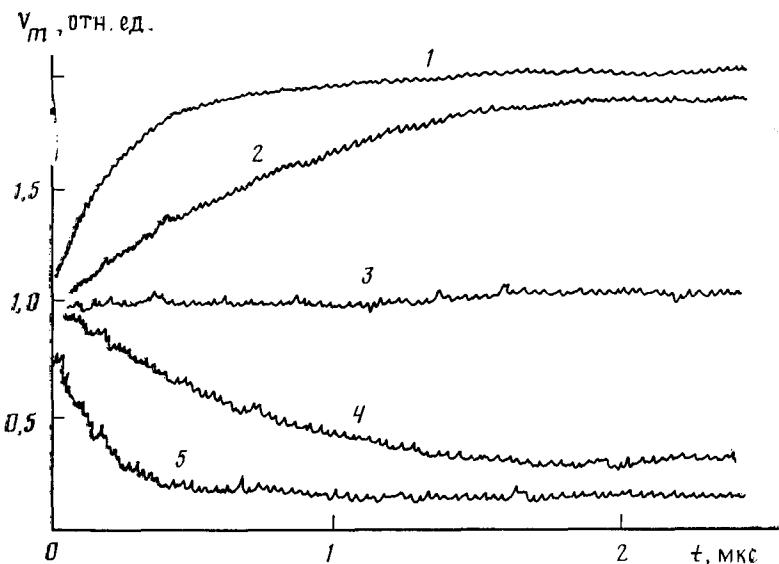


Рис. 2

Рис. 2. Кинетические кривые электрохимического восстановления и окисления Н-атомов в 1 М водном растворе KCl с добавкой 0,1 М HCl при различных значениях потенциалов ртутного электрода: 1 — 0,9; 2 — 0,7; 3 — 0,55; 4 — 0,5; 5 — 0,4 В

Рис. 3. Формы кинетических кривых восстановления радикала  $\text{CH}_2\text{Cl}$ , адсорбированного на ртутном электроде: а — в режиме измерения заряда ( $E = -1,67$  В,  $W_s = 1,4 \cdot 10^7$  с $^{-1}$ ), б — в режиме измерения тока ( $E = -0,89$  В,  $W_s = 30$  с $^{-1}$ , длительность импульса лазера 20 мс) [16]

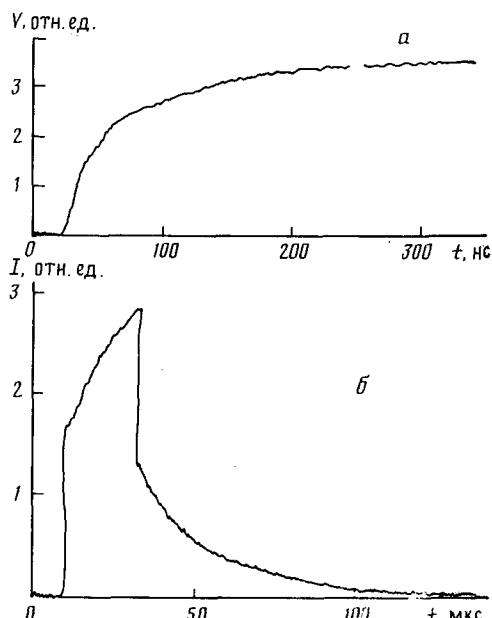


Рис. 3

ченного акцептором) заряда ( $W_s \gg W_2$ ,  $n=1$ ). Характеристическое время нарастания, т. е.  $W_s^{-1}$  уменьшается с ростом  $-E$ . При анодном смещении  $E$  время нарастания увеличивается, а амплитуда на «медленном» участке уменьшается. При характерном потенциале  $E^*$ , когда константы скорости восстановления и окисления становятся одинаковыми:

$$W_2(E^*) = W_3(E^*) = W^*, \quad (16)$$

«медленный» участок исчезает, так как при разных вероятностях окисления и восстановления (и при одинаковых значениях  $n$ ), превращения ПЧ не изменяют заряд электрода. При  $E > E^*$  величина  $V(t)$  уменьшается от начального значения  $V_m$  до  $V_m W_3 / (W_2 + W_3)$ , поскольку основным каналом превращения становится ионизация Н-атомов, которая приводит к возвращению на электрод эмиттированных и захваченных акцептором электронов ( $n=-1$ ). Время спада  $V(t)$  уменьшается с рос-

том  $E$  за счет увеличения  $W_2$ . На рис. 3 приведены кривые  $V(t)$ , отвечающие восстановлению радикала  $\text{CH}_2\text{Cl}$ , для которого зависимость  $W_3(E)$  удается измерить в диапазоне изменения  $W_3(E)$  почти на 7 порядков.

#### IV. ПОЛЯРОГРАММЫ ЧАСТИЦ, ГЕНЕРИРУЕМЫХ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ

Переменное освещение с частотой  $\Omega$  создает синфазный с ним поток ПЧ с характерной длиной источника  $l_1 \approx \sqrt{D/k_a N_a} \sim 10^{-5} \div 10^{-6}$  см, так что при обычно применяемых низких частотах  $l_1 \ll \sqrt{D/\Omega}$  и вызываемый фотоэмиссией ток, как и при выполнении неравенств (5), не зависит от условий образования ПЧ. Не забывая о том, что при фотоэмиссии образуются ПЧ, а не стабильные реагенты, следует подчеркнуть очевидное сходство в способах наблюдения полярограмм и фототока. В полярографии стационарность потока реагента к электроду поддерживается постоянством его концентрации на внешней границе слоя Нернста (см., например, [1, 18]), а в рассматриваемом варианте метода ЛФЭ — постоянством амплитуды тока эмиттируемых электронов, определяющего, подобно диффузионному полярографическому току, высоту полярографической волны. Хотя причины возникновения предельного тока в двух рассматриваемых случаях различны, поляризационная зависимость фототока совпадает с полярографической волной. Интервал  $\Omega$ , пригодный для наблюдения полярограмм ПЧ, ограничен условиями малости мешающих токов заряжения и конвективного перемешивания слоя с толщиной  $\sqrt{D/\Omega}$ :

$$\tau_0^{-1} > \Omega > D/\delta^2, \quad (17)$$

где  $\delta \sim 10^{-2}$  см — толщина слоя Нернста в отсутствие принудительного перемешивания. Константы скорости электродных реакций ( $\kappa \sim \sqrt{D\Omega}$ ), доступные измерению в этом интервале  $\Omega$  ( $0,1 \div 3 \cdot 10^3$  Гц), составляют от  $10^{-3}$  до 1 см/с.

Анализ формы полярографических волн при периодическом токе фотоэмиссии проведен в [17, 19—22]. Решение уравнений (1) и (2) в условиях использования периодического источника показывает, что амплитуда и фаза первой гармоники фототока при необратимом  $n$ -электронном восстановлении неадсорбирующего продукта захвата  $e_{aq}^-$  описываются соотношением

$$j = \frac{I}{I_0} = \left| 1 + n \frac{v_1}{v_1 + \sqrt{2i}} \right|, \quad \operatorname{tg} \Phi = - \frac{nv_1}{((1+n)v_1+1)(v_1+1)+1}, \quad (18)$$

где  $I$  — измеряемый фототок;  $I_0$  — ток образования ПЧ, равный разности токов фотоэмиссии и возвращения на электрод  $e_{aq}^-$ , не захваченных акцептором,  $v_1 = \kappa_1 \sqrt{2/D\Omega}$ . Когда константа скорости восстановления  $\kappa_1$  подчиняется уравнению замедленного разряда

$$\kappa_1 = \kappa_{10} \exp(\alpha|\eta|), \quad \eta = \frac{e}{kT} (E^0 - E), \quad (19)$$

( $E^0$  — стандартный потенциал, а  $\alpha$  — коэффициент переноса) зависимость  $j(E)$  имеет вид полярографической волны, в которой  $j$  увеличивается от 1 до  $1+n$ . Потенциал полуволны одноэлектронного восстановления, при котором  $j=3/2$ ,

$$E_{1/2} = E^0 - \frac{1}{2\alpha} \ln \left( 0,91 \frac{D\Omega}{\kappa_{10}^2} \right). \quad (20)$$

С ростом  $\Omega$  потенциал  $E_{1/2}$  увеличивается в логарифмической пропорции при сохранении формы волны. Наклон волны в области  $E_{1/2}$ , равный  $(dj/dE)_{E=E_{1/2}}$ , не зависит от  $\Omega$  и составляет  $0,29 \alpha kT/e$ . Волна необрати-

Таблица 2

**Характеристики  $E$ -волн одноэлектронного восстановления (окисления) промежуточных частиц, генерируемых периодическим током фотоэлектронной эмиссии [22]**

Механизм восстановления (окисления)	Соотношения		
	$\eta_{1/2} (\Omega)$	$(dj/d\eta)_{\eta=\eta_{1/2}}$	$\operatorname{tg} \varphi_m^*$
$A \xrightarrow[\kappa_2]{\kappa_1} B$	$a \ln(bD\Omega/\kappa_0^2)$ , где $a=1/2\alpha(1/\beta)$ , $b=0,91(1,35)$	$0,291\alpha$ ( $0,282\beta$ )	$-0,143$ ( $0,451$ )
$A_{ads} \xrightarrow[W_3]{W_2} B$	$a \ln(b\Omega/W_0)$ , где $a=1/\alpha(1/\beta)$ , $b=0,84(1,73)$	$0,486\alpha$ ( $0,375\beta$ )	$-0,354$ ( $1,73$ )
$A \xleftarrow[\kappa_2(\kappa_1)]{\kappa_1(\kappa_2)} B$	$0(0)$	$0,25(0,25)$	$-0,17\sqrt{D\Omega/\kappa_0^2}$ ( $0,35\sqrt{D\Omega/\kappa_0^2}$ )
$A_{ads} \xleftarrow[W_3(W_2)]{W_2(W_3)} B_{ads}$	$0(0)$	$0,25(0,25)$	$-0,17\Omega/W_0$ ( $0,5\Omega/W_0$ )
$A_{ads} \xleftarrow[\kappa_2(\kappa_1)]{W_3(W_2)} B$	$a \ln(b\kappa_0^2\Omega/W_0^2D)$ , где $a=1/2(-1/2)$ , $b=0,91(1,35)$	$0,291(0,272)$	$-0,143$ ( $0,451$ )
$A \xleftarrow[W_2(W_3)]{W_3(W_2)} B_{ads}$	$a \ln(b\kappa_0^2\Omega/W_0^2D)$ , где $a=-1/2(1/2)$ , $b=1,10(0,91)$	$0,291(0,272)$	$0,143$ ( $0,451$ )

\* В реакциях окисления сдвиг фазы достигает  $\pi/2$ . Здесь приведены значения  $\operatorname{tg} \varphi$  при  $E=E_{1/2}$ .

МОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ АДСОРБИРОВАННЫХ ПЧ ОПИСЫВАЕТСЯ СООТНОШЕНИЯМИ

$$j = \left| 1 + n \frac{W_3}{W_3 + i\Omega} \right|, \quad \operatorname{tg} \Phi = - \frac{n\Omega W_3}{(1+n) W_3^2 + \Omega^2} \quad (21)$$

и ее наклон в этом случае приблизительно вдвое больше, чем в случае неадсорбированных частиц. Сдвиг фазы максимален вблизи  $E_{1/2}$ , и для адсорбированных частиц он в несколько раз больше, чем для неадсорбированных. Волна обратимого восстановления неадсорбированных ПЧ ( $X+ne^- \rightleftharpoons X^{n-}$ ) описывается уравнением

$$j = \left| 1 + n \frac{v_1}{v_1 + v_2 + \sqrt{2i}} \right|. \quad (22)$$

Здесь  $v_2 = \kappa\sqrt{2/D\Omega}$ , где  $\kappa$  — константа скорости обратной реакции окисления  $X^{n-}$ . Потенциал обратимой полуволны равен стандартному окисительно-восстановительному потенциалу  $X^{n-}/X$ , а ее наклон составляет  $nkt/4e$ , как и наклон обычной обратимой полярографической волны в условиях стационарной диффузии [18]. Волна остается обратимой и  $E_{1/2}=E^\circ$ , когда  $\Omega \ll 2\kappa^2/D$ . При более высоких  $\Omega$  волна становится необратимой, происходит ее сдвиг по оси  $E$ , уменьшается наклон и возникает сдвиг фазы. Характеристики  $E$ -волн одноэлектронного восстановления и окисления ПЧ суммированы в табл. 2.

Волна  $n$ -электронного необратимого восстановления с предшествующим необратимым превращением первичной ПЧ ( $X \rightarrow Y \rightarrow Y^{n-}$ ) описывается соотношением

$$j = \left| 1 + n \frac{v_1}{v_1 + \sqrt{2i}} \frac{\sqrt{\beta_1 + 2i} - \sqrt{2i}}{\sqrt{\beta_1 + 2i}} \right|. \quad (23)$$

Здесь  $\beta_1 = 2k_1/\Omega$ , где  $k_1$  — константа скорости гомогенной реакции  $X \rightarrow Y$ .

Как и в случае обычных полярографических *CE*-волн, здесь возникает предельный ток, определяемый скоростью химической стадии. С ростом  $\Omega$  высота волны (амплитуда предельного тока) уменьшается, волна сдвигается в область более отрицательных потенциалов. Когда химическая стадия обратима и константа скорости обратной реакции  $k_2$  существенно больше константы скорости гомогенной реакции  $k_1$ , предельный ток  $j_\infty$  определяется константой равновесия этой стадии:

$$j_\infty = \left| 1 + n \frac{p}{p + \sqrt{2i}} \right|, \text{ где } p = \frac{k_1}{k_2} \sqrt{\frac{k_1 + k_2}{\Omega}}. \quad (24)$$

В качестве примера *CE*-волны на рис. 4 показаны зависимости  $j(E)$  для процесса трехэлектронного восстановления NO до  $\text{NH}_2\text{OH}$ . Обратимой химической стадией, предшествующей электродной реакции, является протонирование NO в присутствии ионов  $\text{NH}_4^+$  [23].

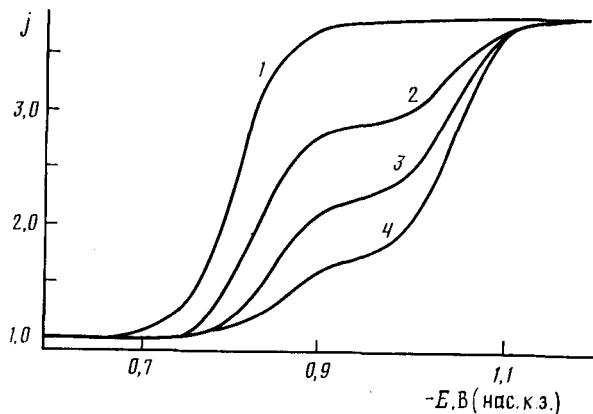


Рис. 4. Полярограмма трехэлектронного восстановления NO, генерируемого током фотоэлектронной эмиссии с частотой 1; 6,4; 29 и 87 Гц (кривые 1—4 соответственно), в водном растворе 0,5 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ +0,5 М  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + $10^{-3}$  М  $\text{NaNO}_2$  [23].

Поскольку большинство ПЧ способно как восстанавливаться, так и окисляться, зависимости  $j(E)$  обычно имеют вид катодно-анодных волн. Их форма при одноэлектронных необратимых процессах ( $n=\pm 1$ ) с участием неадсорбированных и адсорбированных ПЧ определяется соотношениями:

$$j = \left| 1 + \frac{v_1 - v_2}{v_1 + v_2 + \sqrt{2i}} \right|, \quad \operatorname{tg} \Phi = - \frac{v_1 - v_2}{(2v_1 + 1)(v_1 + v_2 + 1) + 1} \quad (25)$$

или

$$j = \left| 1 + \frac{W_3 - W_2}{W_2 + W_3 + i\Omega} \right|, \quad \operatorname{tg} \Phi = - \frac{(W_3 - W_2)\Omega}{2W_3(W_2 + W_3) + \Omega^2}$$

Потенциал, при котором  $j=1$ , равен  $E^*$ . Наклон катодно-анодной волны при  $E=E^*$  определяется суммой коэффициентов переноса:

$$\begin{aligned} \left( \frac{dj}{dE} \right)_{E=E^*} &= \frac{v^*(1+2v^*)}{(1+2v^*)^2 + 1} (\alpha + \beta) \frac{kT}{e} \text{ или} \\ \left( \frac{dj}{dE} \right)_{E=E^*} &= \frac{2W^{*2}}{\Omega^2 + 4W^{*2}} (\alpha + \beta) \frac{kT}{e}. \end{aligned} \quad (26)$$

Здесь  $v^* = \kappa^* \sqrt{2/D\Omega}$ , где  $\kappa^*$  – значение констант при  $E=E^*$ , когда скорости окисления и восстановления равны. Согласно (26), при  $\Omega \rightarrow 0$  наклон катодно-анодной волны равен  $(\alpha + \beta)kT/2e$  и уменьшается с ростом  $\Omega$ . Волна при этом расщепляется на отдельные катодную и анодную составляющие, а разность потенциалов полуволны возрастает в логарифмической пропорции. Расщепление катодно-анодной волны с увеличением  $\Omega$  наблюдалось на примере алкильных и гидроксиалкильных ра-

дикалов [24]. Определение констант скорости и коэффициентов переноса становится возможным в расщепленной волне.

Анализ формы и фазы полярограмм в широком диапазоне частот позволяет изучать достаточно сложные превращения ПЧ [22].

## V. РАЗРЕШЕННЫЕ ВО ВРЕМЕНИ ПОЛЯРОГРАММЫ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ЧАСТИЦ

Зависимость  $Q(E)$  в фиксированный момент времени  $t$  для одноэлектронного восстановления и окисления адсорбированных ПЧ имеет вид [25]:

$$q(\varphi, \tau) = \frac{Q(\varphi, \tau)}{Q_m} = 1 + (1 - \exp(-\tau(e^{\alpha\varphi} + e^{-\beta\varphi}))) \operatorname{th} \frac{\alpha + \beta}{2} \varphi, \quad (27)$$

где

$$\varphi = \frac{e}{kT} (E^* - E), \quad \tau = W^* t,$$

а константы скорости окисления и восстановления описываются уравнениями замедленного разряда

$$W_2 = W^* \exp(-\beta\varphi), \quad W_3 = W^* \exp(\alpha\varphi). \quad (28)$$

Соотношение (27) описывает разрешенную во времени катодно-анодную волну. Величина  $q(\tau)$  представляет собой число электронов, переходящих в раствор, в расчете на одну ПЧ к моменту времени  $t$  после ее образования. Если частица не адсорбируется, зависимость  $q(\varphi, \tau)$  описывается соотношением

$$q(\varphi, \tau) = 1 + (1 - w(a_1(e^{\alpha\varphi} + e^{-\beta\varphi}))) \operatorname{th} \frac{\alpha + \beta}{2} \varphi, \quad (29)$$

где

$$w(z) = e^{z^2} \operatorname{erfc} z, \quad a_1 = \kappa_a \frac{W^*}{W^* + W_d} \sqrt{\frac{t}{D}}, \quad (30)$$

Как следует из соотношений (27) и (29), расщепление катодно-анодной волны происходит в узкой области  $t^{-1} \sim W^*$ . При  $W^* t < 1$  наблюдаются две волны с участком  $q=1$  вблизи  $E^*$ , который сужается с ростом  $t$ . Когда  $W^* t > 1$ , возникает одна волна

$$q_m(\varphi) = 1 + \operatorname{tn} \left( \frac{\alpha + \beta}{2} \varphi \right).$$

На рис. 5 приведены разрешенные во времени полярограммы радикала  $\text{CH}_2\text{OH}$ . Асимметрия катодной и анодной волн обусловлена различием коэффициентов переноса для  $W_2$  и  $W_3$ . Если помимо электродных реакций происходит гибель ПЧ, не связанная с электронным переносом, то участок  $q=1$  не исчезает и при  $W^* t > 1$ . Последнее наблюдалось в случае радикалов  $\text{CH}_3$  [24], рекомбинация которых происходит быстрее, чем электродные реакции в области  $E^*$ . В качестве примера разрешенной во времени полярограммы многоэлектронного восстановления на рис. 6 показаны зависимости  $q(\varphi, \tau)$  для радикала  $\text{BrO}_2$  [25]. При  $t=0,25$  и  $0,5$  мкс, и  $E \geq -0,9$  В радикал не успевает полностью восстановиться до  $\text{BrO}_2^-$ , который количественно образуется при  $E < -0,9$  В ( $n=1$ ). Бромит-ион восстанавливается при  $E < -1,15$  В. Глубина восстановления возрастает с увеличением  $t$  и  $-E$ . При  $t > 50$  мкс волны восстановления  $\text{BrO}_2$  и  $\text{BrO}_2^-$  не разрешаются и наблюдается суммарная пятиэлектронная волна образования  $\text{Br}^-$ .

Разрешенные во времени полярограммы, получаемые в режиме измерения заряда, позволяют изучать более быстрые процессы, чем при использовании периодического тока фотоэмиссии.

Примеры полярограмм, полученных методом ИЭХР, приведены в [2, 3, 26]. В отличие от полярограмм, регистрируемых методом ЛФЭ,

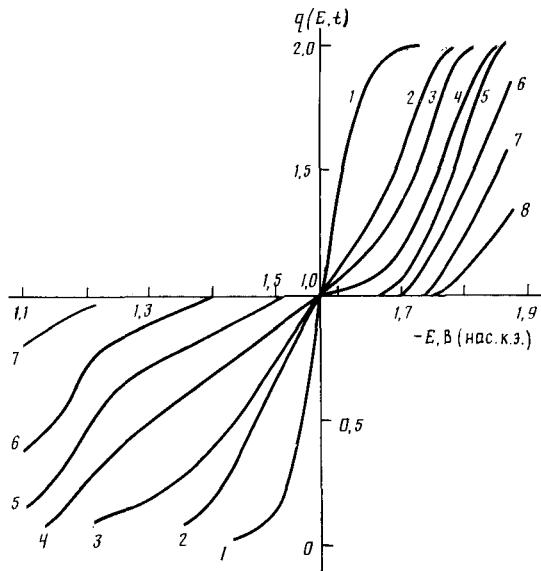


Рис. 5. Разрешенные во времени полярограммы гидроксиметильного радикала  $\text{CH}_2\text{OH}$ , адсорбированного на ртутном электроде. Фотоэмиссия в растворе 0,5 М KCl + 0,2 М  $\text{CH}_3\text{OH} + 2 \cdot 10^{-2}$  М  $\text{N}_2\text{O}$  [25]. Кривые на графике отвечают следующим моментам времени: 1 — стационар; 2 —  $10^{-4}$  с; 3 —  $5 \cdot 10^{-5}$  с; 4 —  $2 \cdot 10^{-6}$ ; 5 —  $10^{-5}$ ; 6 —  $5 \cdot 10^{-6}$ ; 7 —  $2 \cdot 10^{-6}$ ; 8 —  $10^{-6}$  с

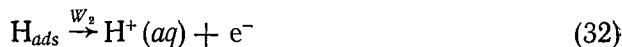
на них имеется широкая область  $E$ , в которой  $j=0$ , что обусловлено более быстрой рекомбинацией ПЧ по сравнению с электродными реакциями.

## VI. ЭЛЕКТРОДНЫЕ РЕАКЦИИ АТОМОВ ВОДОРОДА

Адсорбированный атом водорода является ПЧ в процессе электрохимического выделения водорода (ЭВВ), включающем в случае металлов с высоким перенапряжением стадию разряда ионов водорода



обратную ей стадию ионизации



и электрохимическую десорбцию, в которой в качестве донора протона (ДП) выступают молекулы воды и ионы водорода (см., например) [18, 27—29])

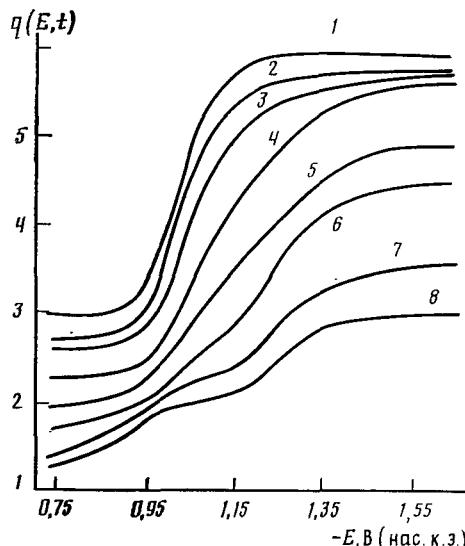
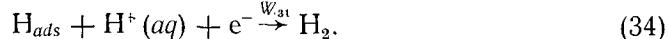
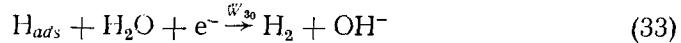


Рис. 6. Разрешенные во времени полярограммы пятиэлектронного процесса восстановления радикала  $\text{BrO}_2$  в растворе 0,5 М KCl +  $1 \cdot 10^{-2}$  М  $\text{KBrO}_3$  [25]. Кривые на графике отвечают следующим моментам времени: 1 — стационар; 2 —  $10^{-4}$  с; 3 —  $5 \cdot 10^{-5}$ ; 4 —  $10^{-5}$ ; 5 —  $3 \cdot 10^{-6}$ ; 6 —  $10^{-6}$ ; 7 —  $0,25 \cdot 10^{-6}$  с



Подробное исследование поляризационных зависимостей, наблюдающихся при использовании низкочастотных фототоков ( $W \gg \Omega$ ) в растворах кислот [4, 5, 30–33], позволило установить, что значение  $E^*$  зависит от pH раствора, поскольку существует линейная зависимость суммарной константы скорости электрохимической десорбции от концентрации ионов водорода ( $N_{H^+}$ ):

$$W_3 = W_{30} + W_{31}N_{H^+}. \quad (35)$$

Сумма коэффициентов переноса реакций (32) и (34) на ртутном электроде оказалась близкой к 0,5. Поскольку коэффициент переноса в случае разряда ионов водорода ( $\alpha_1$ ) при высоких перенапряжениях равен 0,5 и связан с  $\beta$  условием детального баланса ( $\alpha_1 + \beta = 1$ ), из фотоэмиссионных данных следует, что величина  $\alpha$  в реакциях электрохимической десорбции мала, т. е. эти экзотермические реакции близки к безактивационным.

Первые измерения абсолютных значений констант скорости электрохимической десорбции [8] показали, что  $W_3$  имеет порядок  $10^6 \text{ с}^{-1}$ . Количественные измерения проведены в [31, 34–36]. Кинетические кривые  $Q(t)$  экспоненциальны, т. е. атомы водорода вступают в электродные реакции после адсорбции. Суммарная константа скорости описывается соотношением (35). Значения  $W_{30}$  и  $W_{31}$  приведены в табл. 3. В [33, 34] было обнаружено, что константа скорости реакции (34) на ртути и висмуте экспоненциально зависит от потенциала электрода, но не зависит от температуры (рис. 7). Эта зависимость, отличающаяся от ожидаемой согласно теории замедленного разряда, объяснена в [29, 34, 35] туннельным переносом электрона из металла в реакционный комплекс  $H_{ads} - H_3O^+$ . Поскольку изменение высоты барьера для туннелирования электрона равно изменению потенциала электрода, константа скорости туннельной электродной реакции оказывается экспоненциально зависящей от  $E$ , но не зависящей от  $T$ . Переход электрона сопровождается одновременным квантовым смещением протона по координате реакции, что является причиной наблюдаемого изотопного

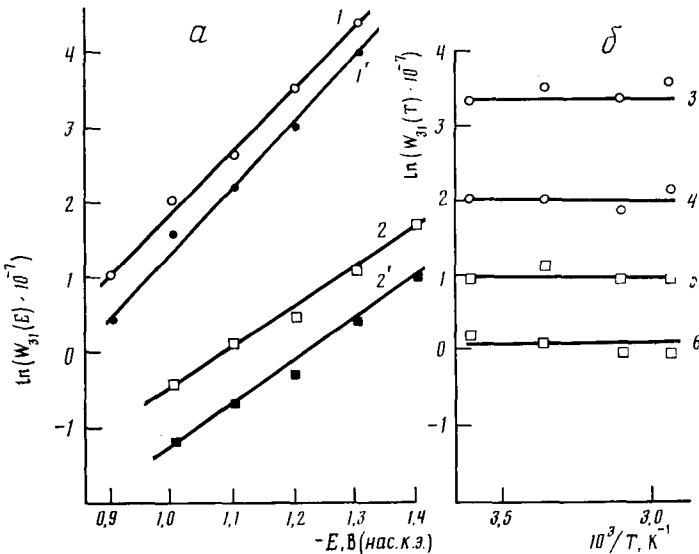


Рис. 7. Зависимости константы скорости электрохимической десорбции водорода по реакции (34) от потенциала электрода (а) в  $H_2O$  (прямые 1–2) и  $D_2O$  (1', 2') и от температуры (б) (прямые 3–6) на ртутном (1, 1', 3, 4) и висмутовом (2, 2', 5, 6) электродах. Зависимости  $W_{31}(E)$  измерены при  $22^\circ C$ , а  $W_{31}(T)$  при  $-E$ , равных 1,2; 1,0; 1,3 и 1,1 В (прямые 3–6 соответственно) [34]

Таблица 3

## Константы скорости электрохимической десорбции атомов водорода идейтерия [35, 36]

Вид константы	Электрод	Величина * константы при $-E$ , В					
		0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4
$W_{30} \cdot 10^{-6}$ , с <sup>-1</sup>	Ga **	—	1,9	2,1	2,8	3,6	4,3
			1,0	1,0	1,6	1,8	2,1
		1,0	1,6	3,1	5,7	9,0	—
	Hg	0,9	1,5	3,0	4,0	7,8	—
		—	0,03	0,09	0,13	0,16	0,18
	Bi		0,02	0,05	0,05	0,08	0,09
	W <sub>31</sub> · 10 <sup>-8</sup> , моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	—	0,4	1,3	1,9	3,3	5,2
			0,1	0,25	0,45	0,9	2,0
		0,30	0,75	1,4	3,4	8,0	—
	Hg	0,16	0,48	0,9	2,0	5,5	—
		—	0,06	0,11	0,16	0,30	0,54
	Bi		0,03	0,05	0,07	0,15	0,27

\* Верхняя строка относится к атомам H, нижняя к атомам D (ионы D<sup>+</sup> (aq) в D<sub>2</sub>O).

\*\* Жидкий электрод при 38° С.

H/D-эффекта. Модель [34, 35] предсказывает уменьшение  $W_{31}$  и возрастание изотопного эффекта с увеличением как энергии связи M–H, так и энергии реорганизации по координате протона. Увеличение изотопного эффекта при переходе от Hg к Bi и Ga (табл. 3), когда энергия связи H-атома с поверхностью металла возрастает на 30–34 кДж/моль [37], по-видимому, обусловлено первой из этих причин, более значительный изотопный эффект для Ga, чем для Bi означает, что реакция (34) на галлиевом электроде связана с большим квантовым смещением протона. Это предположение согласуется с большими величинами факторов изотопного разделения водорода и трития, характерными для реакций ЭВВ на Ga [28]. Измеренные значения  $W_{31}$  соответствуют длительности туннелирования электрона 4–5 Å при высоте параболического барьера около 1,5 эВ. Зависимость  $W_{31}(E)$  описывается соотношением

$$W_{31}(E) = W_{31}(E^0) \exp\left(\frac{e(E^0 - E)}{\gamma}\right), \quad (36)$$

в котором величина  $\gamma$  связана с параметрами туннелирования электрона и протона. Значения  $\gamma$  для Hg, Bi и Ga составляют 0,12, 0,18 и 0,17 эВ соответственно.

Константа скорости реакции (33) слабо зависит от  $E$  (табл. 3), а ее температурная зависимость характеризуется энергией активации ~15 кДж/моль, не изменяющейся при изменении потенциала электрода. Механизм этой реакции не получил однозначного объяснения. Исходя из указанного значения энергии активации, типичного для дипольной релаксации в воде, и времен этой релаксации в двойном слое ( $10^{-8}$ – $10^{-7}$  с) [38] предполагают [36], что скорость реакции (33) ограничена скоростью ориентационной перестройки молекул воды, входящих в состав реакционного комплекса. Значения  $W_{30}$  отвечают бимолекулярным константам скорости реакции (33), которые в ~10<sup>8</sup> раз меньше, чем в реакции (34).

Ионы аммония являются более сильным ДП, чем молекулы воды. Константы скорости электрохимической десорбции с их участием



на ртути в ~50 раз больше, чем в реакции (33), при совпадающих значениях  $\gamma \approx 0,18$  эВ.

Отношение  $W_{31}/W_{30}$  увеличивается с ростом  $-E$  (табл. 3), так что при малых перенапряжениях реакция (33) становится основной.

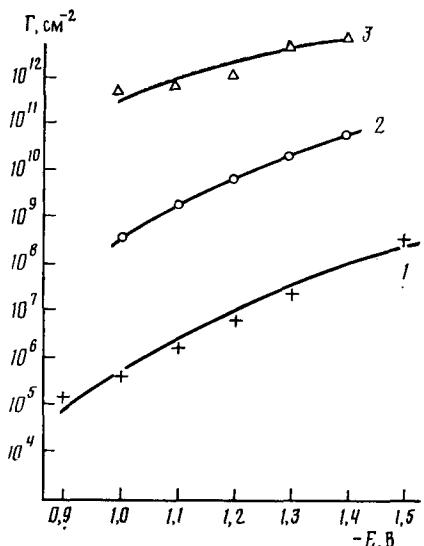


Рис. 8

Рис. 8. Поверхностная концентрация атомов водорода, адсорбированных на ртути (1), жидким галлием (2) и висмуте (3) [36]

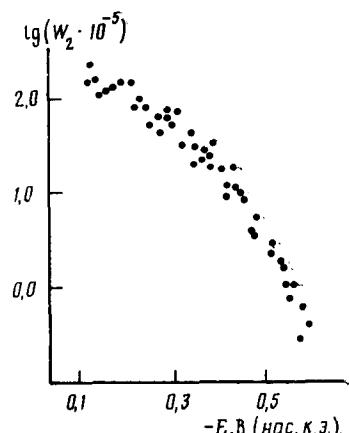


Рис. 9

Рис. 9. Зависимость константы скорости ионизации атомов водорода, адсорбированных на ртути, от потенциала электрода (0,3 М водный раствор NaF с добавками 0,01—0,03 М HF) [40]

Коэффициент переноса электрона в процессе электрохимической десорбции с поликристаллического золотого электрода при  $E \geq -0,1$  В возрастает до  $\sim 0,5$  [32], т. е. происходит переход от безактивационной реакции к нормальной, описываемой уравнением (19), в соответствии с общими представлениями теории электродных реакций [28].

Сопоставляя измеренные методом ЛФЭ значения  $W_3$  с током ЭВВ

$$j_0 = 2e\kappa_1 N_{H^+} W_3 / (W_2 + W_3), \quad (38)$$

можно найти поверхностную концентрацию  $N_{ads}$ :

$$N_{H^+} = j_0 / 2e W_3. \quad (39)$$

Соотношение (39) непосредственно вытекает из квазистационарности тока ЭВВ и не опирается ни на какие модельные представления. Расчитанные зависимости  $\Gamma_n(E)$  представлены на рис. 8. Значения  $\Gamma_n$  слабо зависят от  $N_{H^+}$ , поскольку  $W_3$ , как и  $j_0$ , пропорциональна  $N_{H^+}$ , когда  $W_3 N_{H^+} > W_2$ . Рост  $\Gamma_n$  при переходе от Hg к Ga и Bi обусловлен увеличением  $\kappa_1$ , а более высокие значения  $\Gamma_n$  на Bi, чем на Ga, уменьшением  $W_3$ . На всех трех металлах величина  $\Gamma_n$  не превышает  $3 \cdot 10^{12}$  см $^{-2}$  и мала для измерений обычными электрохимическими методами.

Константы скорости ионизации  $N_{ads}$  на Hg впервые измерены в [39, 40]. Зависимость  $W_2(E)$  приведена на рис. 9. В интервале  $E$  от  $-0,6$  до  $-0,2$  В  $W_2$  увеличивается от  $10^5$  до  $2 \cdot 10^7$  с $^{-1}$  ( $\beta = 0,4 \div 0,5$ ), а в области от  $-0,2$  до  $-0,1$  В коэффициент переноса  $\beta$  падает до  $0,05 \div 0,1$ . Уменьшение  $\beta$  означает, что вблизи равновесного потенциала ЭВВ коэффициент переноса прямой реакции разряда ионов водорода (31) увеличивается, стремясь к  $\alpha_1 \approx 1,0$ , т. е. закон Тафеля ( $\alpha_1 = 0,50 \pm 0,05$ ), справедливый для ЭВВ в области высоких перенапряжений [29, 41], нарушается, и реакция (31) становится безбарьерной. Предположение о безбарьерном разряде ионов водорода при малых перенапряжениях было ранее сделано [42] (см. также [28]) на основании независимости перенапряжения от состава концентрированных растворов адсорбирующихся анионов, хотя данные [42], как и последующих работ [30, 31], не исключали перехода не к безбарьерному, а к квазиравновесному

$(W_2 \gg W_3)$  разряду, когда эффективный коэффициент переноса, как следует из (38), также становится равным 1. Результаты [40] являются прямым экспериментальным подтверждением существования безбарьерных электродных процессов, предполагавшихся в [42].

Изменение коэффициентов переноса приводит к тому, что ток обмена ЭВВ на ртути оказывается в  $\sim 150$  раз ниже рассчитанного посредством экстраполяции закона Тафеля к нулевому перенапряжению ( $3 \cdot 10^{-15}$  вместо  $4 \cdot 10^{-13} \text{ A/cm}^2$ ). Уменьшение  $\beta$ , аналогичное найденному в [40] для ртутного электрода, наблюдалось и на Au [32]. Согласно принципу детального равновесия, константы скорости реакций (31) и (32) связаны термодинамическим соотношением

$$\frac{\kappa_1(E)}{W_2(E)} = \frac{\Gamma_H^0}{N_{H+}^0} \exp\left(\frac{\Delta G(E)}{RT}\right), \quad (40)$$

где  $\Delta G$  — свободная энергия разряда  $H^+(aq)$ , величины  $\Gamma_H^0$  и  $N_{H+}^0$  — относятся к стандартным состояниям. С помощью соотношения (40) из измеренных значений  $W_2$  и  $j_0$  можно найти  $\Delta G$ . При выборе в качестве стандартного состояния  $\Gamma_H^0 = 10^{15} \text{ см}^{-2}$  (степень заполнения 1/2) стандартная свободная энергия  $\Delta G^0$  составляет  $99,4 \pm 3 \text{ кДж/моль}$  ( $1,03 \pm 0,03 \text{ эВ}$ ). Это значение согласуется с найденным в [42] из температурной зависимости тока безбарьерного разряда. Свободная энергия адсорбции H-атомов на ртути, равная  $\Delta G_H^0 - \Delta G$ , составляет  $-104,1 \pm 3 \text{ кДж/моль}$ . Энтропия  $H_{ads}$ , согласно оценке [39], сделанной исходя из частот колебаний H-атомов на поверхности, не превышает  $8 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ , так что энергия связи  $Hg-H$  в адсорбированном состоянии ( $E_H = -\Delta G_a - T\Delta S_a$ ) равна  $136 \pm 6 \text{ кДж/моль}$ , что подтверждает оценку этой величины, данную А. Н. Фрумкиным [43].

Постоянство  $\alpha_1$  в большом интервале изменения  $\kappa_1$ , достигающем для реакций ЭВВ на ртути 12 порядков, и рост  $\alpha_1$  от 0,5 до 1,0 при малых перенапряжениях, получили количественное объяснение в теоретической модели, развитой в работах [29, 44–46]. В этой модели представление о реорганизации полярной среды при электронном переходе дополнено учетом одновременного квантового смещения протона [47, 48]. Учет взаимосвязанного движения протона и среды приводит к следующему выражению для константы скорости разряда ионов водорода:

$$\kappa_1 = \kappa_1^0 N_{H+} \exp\left(-\frac{(E_s + E_p + \Delta G^0 - e(E_H^0 - E))^2}{4E_s kT + F^2 \delta^2}\right), \quad (41)$$

где  $E_s$  и  $E_p$  — энергии реорганизации по координатам среды и протона соответственно,  $\delta$  — амплитуда нулевых колебаний протона в начальном состоянии;  $F$  — крутизна протонного терма конечного состояния M—H;  $E_H^0$  — потенциал нормального водородного электрона (НВЭ);  $\kappa_1^0$  — предэкспонент, определяемый скоростью туннельного перехода электрона. Согласно соотношению (41), закон Тафеля выполняется при

$$e(E_H^0 - E) < E_s + E_p + \Delta G^0, \quad (42)$$

т. е. причиной его выполнения в широкой области  $E$  является большая ( $\sim 3,3 \text{ эВ}$ , как указано ниже) суммарная энергия реорганизации (внутримолекулярной и окружения реакционного комплекса).

Разряд становится безбарьерным, когда [46]

$$\Delta G^0 > E_s \left(1 - \frac{4kT}{\hbar\omega}\right) + e(E_H^0 - E), \quad (43)$$

где  $\omega$  — частота колебаний протона в начальном состоянии. Теоретическая модель описывает изменение  $\kappa_1(E)$  в области как нормального, так и безбарьерного разряда, где величина  $\kappa$  может изменяться более чем на 18 порядков. Значения  $E_s$  и  $E_p$  соответственно равны 1,75 и 1,55 эВ. Таким образом, метод ЛФЭ, впервые обеспечивает измерение абсолют-

ных значений констант скорости быстрых реакций ЭВВ, позволил раз- вить существовавшие ранее представления о механизме одного из наи- более фундаментальных электрохимических процессов.

## VII. ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ЧАСТИЦЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО УГЛЕРОДНОГО ЦИКЛА

Электрохимическое восстановление диоксида углерода до метана (электрохимический углеродный цикл) является восьмииэлектронным процессом, в котором на каждой из последовательных двухэлектронных стадий образуются устойчивые продукты: муравьиная кислота, формальдегид, метанол и метан. Окислительно-восстановительные потенциалы этих стадий приведены в табл. 4. В кислых и нейтральных растворах при отсутствии перенапряжения все стадии углеродного цикла должны были бы обладать заметной скоростью даже в области  $E^0_{\text{H}}$ . Однако перенапряжение стадий (I) и (III) превышает 1 В, а восстановление  $\text{H}_2\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$  в водных растворах требует еще более высоких перенапряжений [49]. Как и в реакциях ЭВВ, перенапряжение обусловлено образованием энергоемких ПЧ. Важную роль в исследовании их электрохимии сыграли работы [2, 3, 50–52], выполненные методом ИЭХР, в которых было установлено, что для радикалов углеродного цикла  $\text{CHO}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$  и  $\text{CH}_3$  существует достаточно широкая область потенциалов, где константы скорости окисления и восстановления меньше  $10^3 \text{ с}^{-1}$ . Относительная электрохимическая стабильность радикалов и слабая зависимость потенциалов полярографических волн  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2\text{OH}$  от pH позволили предположить, что продуктом электродных реакций радикалов являются энергоемкие органические ионы  $\text{CHO}^-$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}^-$  и  $\text{CH}_3^-$ , гомогенно превращающиеся затем в стабильные продукты ( $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{CH}_4$  соответственно), тогда как экзотермические реакции электрон-протонного переноса



протекают с очень низкими скоростями. Образование  $\text{CH}_3^-$ , а не  $\text{CH}_4$ , при восстановлении  $\text{CH}_3$  подтверждено в [53]. Расчет свободной энергии реакций (44) [2, 54] также показывает, что образование радикалов  $\text{HCO}$  и  $\text{CH}_3$  не может быть причиной высокого перенапряжения стадий (II) и (IV), т. е. механизм реакций углеродного цикла значительно сложнее, чем простая последовательность одноэлектронных стадий образования и восстановления радикалов. Низкие скорости реакций (44)

Таблица 4

**Значения  $E^0$  и  $E^*$  для двухэлектронных стадий электрохимического углеродного цикла [50]**

Стадия	pH	$E^0$ , В (НВЭ)	$E^*$ , В (НВЭ)
I. $\text{CO}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_2$	0	—0,49	—0,73*
	3	—0,36	—1,04
	4,7	—0,43	—1,23
	7,0	—0,47	—1,23
II. $\text{H}_2\text{CO}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	0	—0,01	—0,99*
	2,5	—0,15	—1,16
	3,5	—0,21	—1,23
	7,0	—0,58	—1,27
III. $\text{H}_2\text{CO} + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	0	0,24	—0,97*
	3,5	0,04	—1,06
	5,0	—0,06	—1,11
	7,0	—0,17	—1,17
IV. $\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0	0,58	—0,87*
	7,0	0,17	—0,87

\* Получено экстраполяцией зависимостей  $E^*$  (pH).

отмечались и для многих гомогенных процессов, связанных с образованием СН-связи при переносе протона [55].

Каждую из двухэлектронных стадий углеродного цикла можно представить схемой



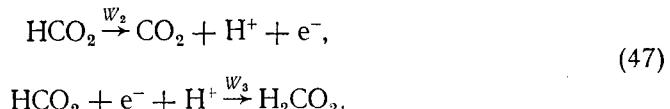
из которой непосредственно вытекает связь между  $E^*$  и стандартным потенциалом В/А:

$$E^* = E^0 - \frac{kT}{e(\alpha + \beta)} \ln \frac{W_2^0}{W_3^0}, \quad (46)$$

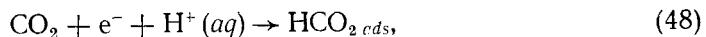
где константы скорости электродных реакций радикала  $W_2^0$  и  $W_3^0$  относятся к потенциальному  $E^0$ , при котором оба канала превращения R обладают одинаковой свободной энергией. Поскольку скорости превращения одной и той же частицы по двум изоэнергетическим каналам в одинаковых условиях не могут сильно различаться, следует ожидать приблизительного совпадения  $E^*$  и  $E^0$ . Таким образом, сопоставляя значения  $E^*$  с  $E^0$  стадий углеродного цикла, можно установить, являются ли перечисленные в табл. 4 стабильные частицы продуктами электродных реакций радикалов.

Константы скорости электродных реакций ион-радикала  $\text{CO}_2^-$  измерены методом ЛФЭ в [56, 57]. Зависимости  $W_2(E)$  и  $W_3(E)$  приведены на рис. 10. Экспоненциальность кинетических кривых  $Q(t)$  указывает, что в электродных реакциях участвуют адсорбированные ПЧ. Окисление наблюдается при  $E > -1,4$  В,  $W_2$  не зависит от pH и составляет  $3,5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$  при  $-1,35$  В,  $\beta = 0,55 \div 0,65$ . Восстановление происходит при  $E < -1,5$  В,  $\alpha = 0,25 \div 0,30$ . Величина  $W_3$  линейно зависит от  $N_{\text{H}^+}$ . Участие ионов водорода в восстановлении подтверждается значительным изотопным эффектом: значение  $W_3$  в растворах  $\text{H}_2\text{O}$  в 3 раза больше, чем в  $\text{D}_2\text{O}$ . Изотопный эффект в реакции окисления отсутствует. Зависимость  $E^*$  от pH описывается соотношениями (35) и (46): при  $W_3 N_{\text{H}^+} \gg W_{30}$  производная  $\frac{dE^*}{dpH} = -\frac{2,3}{\alpha + \beta} \frac{kT}{e}$ , а при  $W_3 N_{\text{H}^+} \ll W_{30}$  ( $\text{pH} \geq 4,5$ ) потенциал  $E^*$  постоянен. Полученные в [53, 56, 57] полярограммы иона  $\text{CO}_2^-$ , генерируемого низкочастотным током фотоэмиссии ( $\Omega \ll W_2 + W_3$ ), дают сумму коэффициентов переноса, которые соответствуют величинам, найденным импульсным методом.

Согласно [58], рК карбоксильного радикала  $\text{HCO}_2$  равен 1,4, так что в растворах с  $\text{pH} \geq 2,5$ , где измерялась ЛФЭ, ПЧ находится в форме ион-радикала  $\text{CO}_2^-$ . При адсорбции на отрицательно заряженной поверхности металла ПЧ, по-видимому, переходит в протонированную форму. Электродные реакции протекают по уравнениям



При  $\text{pH} \geq 4,5$  основным донором протона становятся молекулы воды. Из найденных методом ЛФЭ численных значений констант следует, что в области  $E^*$  происходит переход от квазиравновесного восстановления  $\text{CO}_2$  ( $E > E^*$ ,  $W_2 > W_3$ ) к обычному, и этот переход, в согласии с (38), действительно сопровождается уменьшением эффективного коэффициента переноса от  $1 + \alpha$  до  $1 - \beta$  [59]. Измеренные в [59] поляризационные зависимости тока двухэлектронного восстановления  $\text{CO}_2$  совпадают с кривыми, рассчитанными из данных ЛФЭ с помощью соотношения (38). Это совпадение означает, что продуктом окисления  $\text{HCO}_2$  является  $\text{CO}_2$ . Сопоставление тока восстановления  $\text{CO}_2$ , т. е. значений  $\alpha$ , с  $W_2$  позволило с помощью уравнения (40) найти стандартную свободную энергию реакции



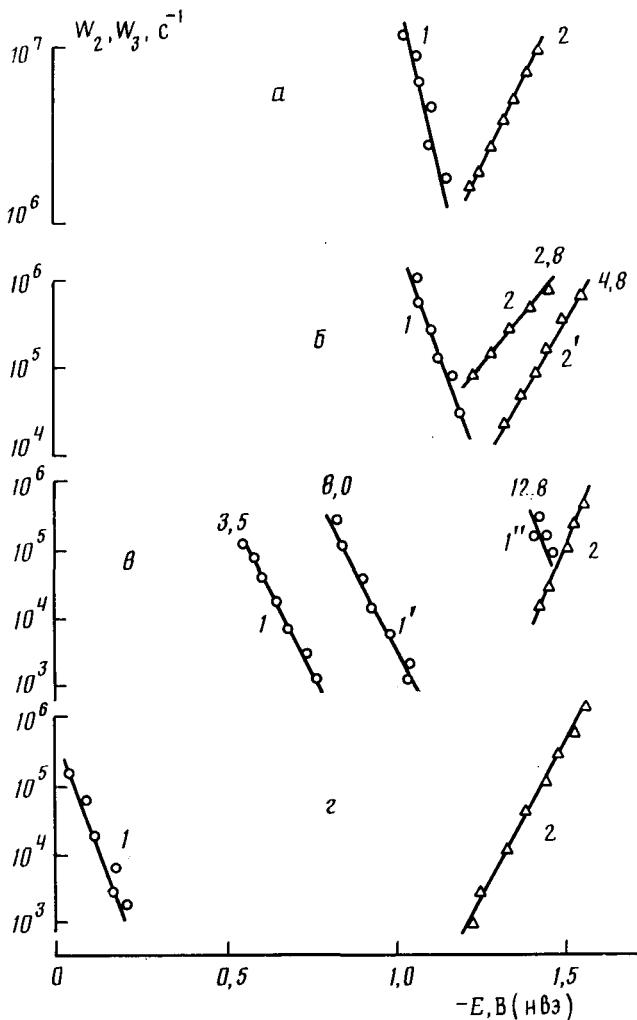


Рис. 10. Тафелевские зависимости констант скорости окисления ( $I$ ,  $I'$ ,  $I''$ ) и восстановления ( $2$ ,  $2'$ ) радикалов  $\text{CO}_2^-$  (а);  $\text{HCO}$  (б);  $\text{CH}_3\text{OH}$  (в);  $\text{CH}_3$  (г) электрохимического углеродного цикла на ртутном электроде. На прямых указаны значения  $\text{pH}$ . Для остальных реакций  $W_2$  и  $W_3$  не зависят от  $\text{pH}$  [54]

оказавшуюся равной  $\sim 154$  кДж/моль. Заполнение поверхности ртути радикалом не превышает  $10^8$  частиц/ $\text{см}^2$ .

Электродные реакции формильных радикалов, адсорбированных на ртути, изучены в [60]. Как и в случае  $\text{HCO}_2^-$ , константа скорости окисления  $\text{HCO}$  (или его гидратированной формы  $\text{HC(OH)}_2$ ) не зависит от  $\text{pH}$ , а  $W_3$  увеличивается с уменьшением  $\text{pH}$ , что указывает на участке одного иона водорода в восстановлении радикала. Значения  $W_2$  и  $W_3$  (рис. 10) изменяются от  $10^4 \text{ с}^{-1}$  (при  $-E = 1,3 \div 1,5 \text{ В}$ ) до  $10^8 \text{ с}^{-1}$  (при  $-E = 1,5 \div 1,8 \text{ В}$ ) ( $\beta = 0,45$ ,  $\alpha = 0,27$ ). В согласии с зависимостью  $W_3$  от  $\text{pH}$  происходит изменение  $E^*$  (табл. 4). При  $\text{pH} \geq 4$  в восстановлении участвуют молекулы воды, что вызывает изменение коэффициента переноса ( $\alpha' = 0,35$ ).

Разности  $E^0 - E^*$  для карбоксильного и формильного радикалов (табл. 4) таковы, что это отвечает разнице  $W_2^0$  и  $W_3^0$  в (46) на 10–15 порядков. Нереальность подобного различия говорит об образовании при восстановлении этих радикалов значительно более энергоемких продуктов, чем муравьиная кислота и формальдегид. Участие в восстановлении одного электрона и одного протона показывает, что эти более энергоемкие частицы должны быть изомерами указанных устойчивых

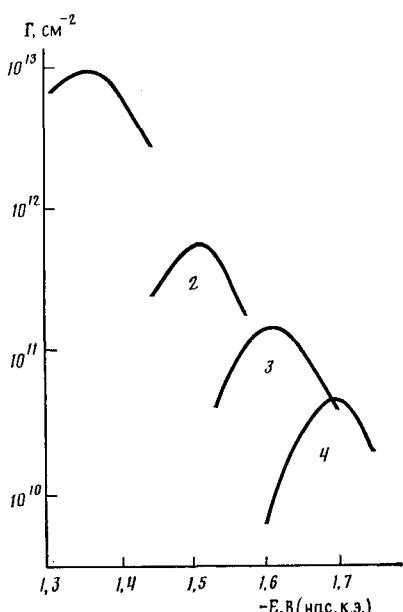


Рис. 11

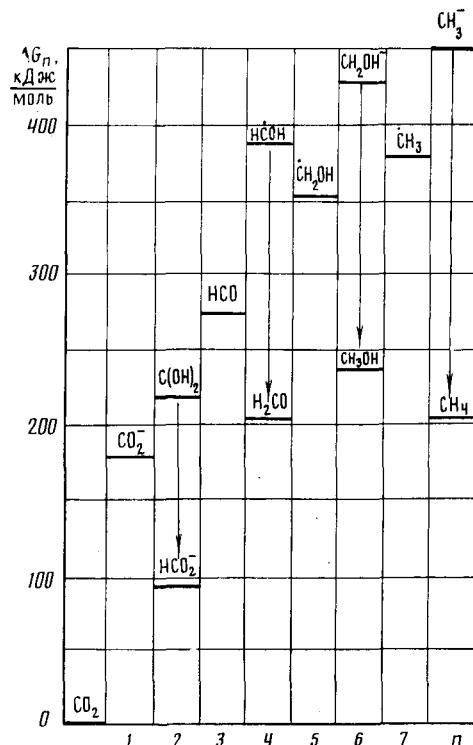


Рис. 12

Рис. 11. Поверхностная концентрация радикала  $\text{CH}_2\text{OH}$  при восстановлении формальдегида на ртутном электроде при разных значениях pH: 1 — pH 6,8; 2 — 9,0; 3 — 11,1; 4 — pH 13,0 [66]

Рис. 12. Диаграмма свободных энергий реакций электрохимического углеродного цикла при pH 7

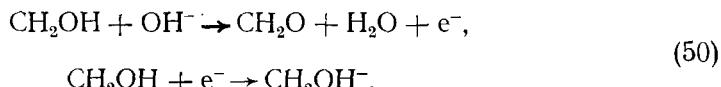
соединений. Энергоемким изомером формальдегида является гидроксиметилен  $\text{HCOH}$ , образующийся, в частности, при рекомбинации  $\text{HCO}$  и  $\text{H}$  после фотодиссоциации  $\text{H}_2\text{CO}$  [61]. Согласно [61, 62], энергия основного состояния  $\text{HCOH}$  на  $\sim 2,2$  эВ больше, чем  $\text{H}_2\text{CO}$ , так что значение  $E^{\circ}$  для реакции



близко к  $-1,1$  В и соответствует измеренным значениям  $E^{\circ}$ . По аналогии с формильным радикалом продуктом одноэлектронного восстановления  $\text{HCO}_2$  можно считать дигидроксиметилен  $\text{C(OH)}_2$  (или его анион  $\text{C(OH)}\text{O}^-$  при восстановлении  $\text{CO}_2^-$ ). Указанные производные карбена затем гомогенно изомеризуются в  $\text{H}_2\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{CO}_2$ . Судя по квантовохимическому расчету [61], барьер внутримолекулярной перегруппировки *цикло*-гидроксиметиlena в  $\text{H}_2\text{CO}$  составляет  $\sim 50$  кДж/моль, время жизни  $\text{HCOH}$  в газовой фазе — 4 мкс [63]. Образование производных карбена в реакциях электрон-протонного переноса согласуется с принятыми представлениями о значительно более легком присоединении атома водорода к кислороду, чем к углероду [55].

Метанольный радикал, изучавшийся в [64–66], электрохимически значительно менее активен, чем  $\text{HCO}_2$  и  $\text{HCO}$ : константы  $W_2$  и  $W_3$  составляют  $10^2$ – $10^5$   $\text{с}^{-1}$  (рис. 10). Константа скорости восстановления  $\text{CH}_2\text{OH}$ , адсорбированного на ртути, не зависит от pH в области 3–13 и не изменяется при введении в раствор 1 М ионов  $\text{NH}_4^+$  в качестве ДП. Коэффициент переноса для  $W_3$  равен 0,68. В отличие от  $W_3$ , скорость окисления резко увеличивается с ростом pH, причем с изменением pH изменяется также коэффициент переноса. В области pH от 3,5 до 7  $\beta = 0,63$ , а сдвиг  $E$  в зависимости от pH при постоянстве  $W_2$  ( $dE/dp\text{H}$ )

составляет  $\sim 0,06$  В. При  $pH$  от 8 до 12  $\beta=0,3$ , а  $dE/dpH \approx 0,16$ , что соответствует первому порядку реакции по ионам  $OH^-$ . При  $pH \geq 12,5$ , где радикал находится в ионной форме ( $pK 10,6$  [3]),  $W_2$  не зависит от  $pH$ , и  $\beta=0,5$ . Зависимости  $W_2$  и  $W_3$  от  $pH$  и  $E$  соответствуют реакциям



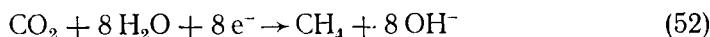
Если  $pH \leq 8$ , акцепторами водорода при окислении радикала служат молекулы воды. Благодаря относительно низким значениям  $W_2$  и  $W_3$  поверхностная концентрация радикала увеличивается настолько, что его электродные реакции могут быть обнаружены обычными электрохимическими методами, в частности с помощью циклической вольтамперометрии растворов формальдегида. Зависимости  $\Gamma(E)$ , вычисленные по соотношению (39) из поляризационных кривых восстановления  $H_2CO$  [49], приведены на рис. 11. Они согласуются с данными [49, 67, 68]: заметное накопление радикала наблюдается в области  $pH$  от 6,8 до 9,0 и не регистрируется в более щелочных растворах. Положение и высота максимумов анодного тока вольтамперограмм [67, 68] совпадают с рассчитанными, исходя из измеренных в [66] констант  $W_2$  и  $W_3$ . Приведенное в [66] сопоставление данных ЛФЭ и циклической вольтамперометрии доказывает идентичность ПЧ, генерируемых при фотоэмиссии и при восстановлении  $CH_2O$ . В обоих случаях такой ПЧ является  $CH_2OH$ . Отсутствие зависимости  $W_3$  от  $pH$ , означающее, что в реакции не участвуют ионы водорода, большой коэффициент переноса, характерный для эндотермических реакций, и большое различие потенциалов  $E^*$  и  $E^\circ$  образования  $CH_3OH$  из  $CH_2O$  (табл. 4) показывают, что продуктом восстановления формальдегида является карбанион  $CH_2OH^-$ , а не метанол. Рассчитанная в [69] энергия тautомеризации метоксидиона  $CH_3O^-$  в  $CH_2OH^-$  равна  $\sim 93$  кДж/моль. Потенциал  $E^\circ$  реакции



вычисленный на основании этой величины и  $pK$   $CH_3OH$ , согласуется с измеренным значением  $E^*$ . Свободная энергия адсорбции  $CH_2OH$  на ртути составляет  $-40$  кДж/моль [66], для  $HCO_2$   $\Delta G_a = -44$  кДж/моль [56].

Восстановление  $CH_3$  также протекает без участия ДП и приводит к образованию иона  $CH_3^-$ , свободная энергия которого вычислена в [3].

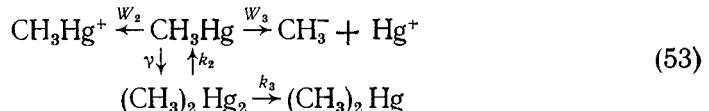
Диаграмма свободных энергий последовательных одноэлектронных реакций электрохимического углеродного цикла, основанная на указанных в табл. 4 значениях  $E^*$  для стадий (I—III) и термодинамических характеристиках свободных радикалов [70], представлена на рис. 12. В нейтральном растворе свободная энергия суммарного процесса



составляет 204 кДж/моль. Дополнительные потери энергии на каждой из двухэлектронных стадий связаны с превращением продуктов восстановления радикалов  $C(OH)_2$ ,  $HCOH$ ,  $CH_2OH^-$  и  $CH_3^-$  в  $H_2CO_2$ ,  $H_2CO$ ,  $CH_3OH$  и  $CH_4$ , соответственно и составляет 755 кДж/моль. Отсюда следует, что энергетический к. п. д. электрохимического углеродного цикла не превышает 21%. Поскольку потери энергии обусловлены образованием карбанионов  $CH_2OH^-$  и  $CH_3^-$ , которые не адсорбируются на отрицательно заряженной поверхности электрода, к. п. д. соответствующих стадий одинаков для различных металлов. Таким образом, даже энергетический к. п. д. (без учета токовых потерь) рассмотренной последовательности одноэлектронных реакций весьма низок, что делает актуальным поиск катализитических электрохимических систем, в которых возможен либо двухэлектронный переход без промежуточного образования радикалов, либо одновременное с электронным переносом присоединение протона с образованием СН-связи.

## VIII. ЭЛЕКТРОХИМИЯ АЛКИЛЬНЫХ И ГИДРОКСИАЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Алкильные радикалы являются ПЧ в процессе двухэлектронного восстановления алкилгалогенидов (см. например, [71]), они образуются также при одноэлектронном восстановлении алкилртутных соединений [72, 73]. Методом ИЭРХ получены полярограммы  $\text{CH}_3$  на ртутном электроде через  $10^{-5}$  с после импульса радиолиза и обнаружена широкая область потенциалов, в которой радикал  $\text{CH}_3$  электрохимически неактивен [2]. Имеются предположения, что продуктом восстановления  $\text{CH}_3$  является карбанион  $\text{CH}_3^-$ , а не метан [2, 53, 72, 73]. Константы скорости электродных реакций алкильных радикалов не удалось измерить электрохимическими методами из-за многостадийности процесса их рекомбинации. Полагают [72, 74], что образованию  $\text{HgR}_2$  предшествует быстрое образование способной к диссоциации органической каломели  $\text{Hg}_2\text{R}_2$ , а радикалы находятся на поверхности ртути в форме  $\text{HgR}$ . Константы скорости гетерогенных реакций этих радикалов измерены методом ЛФЭ [24]. В рабочей области ртутного электрода ( $E < -0,1$  В) наблюдается только окисление  $\text{CH}_3$ . Тафелевские прямые  $\ln W_3(E)$  смещаются в сторону все более отрицательных  $E$  в ряду  $\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{n-C}_3\text{H}_7, \text{n-C}_4\text{H}_9$ . Имеется широкая область  $E$  (для  $\text{CH}_3$ , например, от  $-0,6$  до  $-1,3$  В), в которой отсутствуют токи электродных реакций ПЧ, т. е. их скорости меньше скорости поверхностной рекомбинации. Путем анализа полярограмм, измеренных при различных  $\Omega$ , найдены константы скорости последнего процесса, протекающего по схеме



с  $\gamma = 5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $k_2 = 3 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_3 \approx 20 \text{ с}^{-1}$ . Значения констант соответствуют циклическим вольтамперограммам радикала [73]. Поверхностные концентрации радикала ( $\Gamma_R$ ) и димера ( $\Gamma_d$ ) в кинетической схеме (53) равны:

$$\Gamma_R = \frac{W}{2m\gamma} \left( \sqrt{1 + \frac{4mj_R}{W^2}} - 1 \right), \quad \Gamma_d = \frac{m\gamma}{k_3} \Gamma_R^2, \quad m = \frac{k_3}{k_2 + k_3}, \quad (54)$$

где  $j_R$  — ток электрохимического или фотоэмиссионного образования  $\text{CH}_3$ . В области электрохимической стабильности радикала ( $W < \gamma\Gamma_R$ ) адсорбат находится преимущественно в форме димера ( $\Gamma_d \gg \Gamma_R$ ). Когда скорость электродных реакций возрастает настолько, что  $W > \gamma\Gamma_R$  концентрации  $\Gamma_R$  и  $\Gamma_d$  падают, причем  $\Gamma_R > \Gamma_d$ . При циклической развертке потенциала в области восстановления  $\text{RHg}^+$  происходит накопление димера, а лимитирующей стадией восстановления при  $E \leq -1,3$  В становится его распад на радикалы с константой скорости  $k_2$ .

По данным ИЭРХ [50, 75]  $\alpha$ -этанольный радикал  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , являющийся ПЧ восстановления ацетальдегида, окисляется с константой скорости  $W_2$ , которая уменьшается от  $10^5$  до  $10^4 \text{ с}^{-1}$  в области  $E$  от  $-1,0$  до  $-1,3$  В. Зависимости  $W_2(E)$  и  $W_3(E)$  для этого радикала, измеренные методом ЛФЭ [21, 76], имеют сходство с соответствующими зависимостями для радикала  $\text{CH}_2\text{OH}$  (см. рис. 10). Константа скорости восстановления  $W_3$  не зависит от pH. Зависимости  $W_3(E)$ , измеренные в областях  $10^4 - 10^3 \text{ с}^{-1}$  и  $10^6 - 10^5 \text{ с}^{-1}$  [75, 76], лежат на одной тафелевской прямой и в этом случае коэффициент переноса  $\alpha$  равен 0,5. Константа  $W_2$  увеличивается с pH в области  $\text{pH} > 8$ , что согласуется с первым порядком реакции окисления по ионам  $\text{OH}^-$  (см. уравнение (50)). При  $\text{pH} < 7$  константа  $W_2$  не зависит от кислотности, т. е. радикал окисляется до альдегида с образованием иона водорода.

Зависимости  $W_2(E)$  и  $W_3(E)$  для изопропанольного радикала при различных pH (рис. 13) показывают, что окисление и восстановление этого радикала происходит по тому же механизму, что и превращения  $\text{CH}_2\text{OH}$  и  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ . В работах по электрохимическому восстановлению ацетона

[77, 78] показано, что адсорбированный радикал  $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$  является ПЧ в этом процессе. При  $E > -1,3$  В образование радикала в кислых растворах протекает квазиравновесно ( $W_2 > W_3$ ), так что в условиях циклического увеличения  $E$  ПЧ почти количественно окисляется до ацетона. Абсолютные значения  $W_2$ , измеренные методом скачка потенциала [77], возрастают от  $10^4$  до  $4 \cdot 10^4$  с<sup>-1</sup> при росте  $E$  от  $-1,3$  до  $-1,23$  В ( $\beta = 0,5$ ). Образование радикала при восстановлении ацетона является реакцией первого порядка по ионам водорода. Значения  $W_2$ , измеренные методом

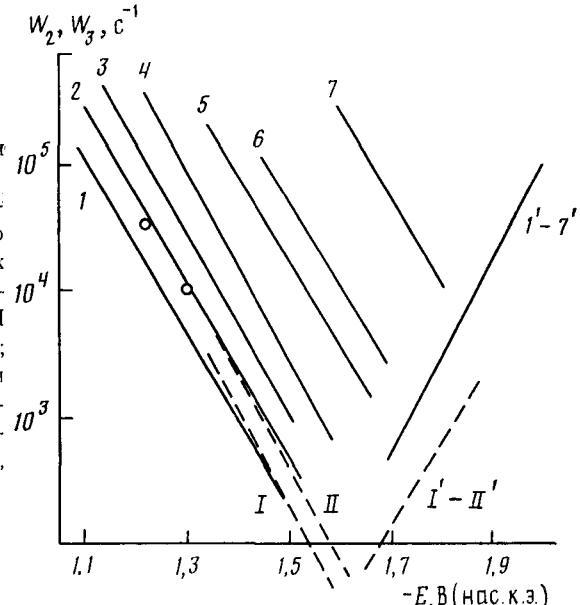
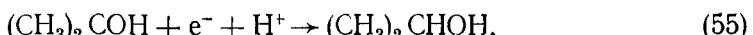


Рис. 13. Тафелевые зависимости констант скорости окисления (1–7) и восстановления (1'–7') изопропанольного радикала, адсорбированного на ртутном электроде при различных значениях pH: 1, 1' – pH 4,25; 2, 2' – pH 6,8; 3, 3' – pH 7,35; 4, 4' – pH 8,1; 5, 5' – pH 9,15; 6, 6' – pH 10,0; 7, 7' – pH 10,8. Точкиами показаны значения, измеренные в [77], пунктирные прямые – данные [64]: прямые I, I' получены при pH 4,6; II, II' – при pH 7,0

ЛФЭ, по порядку величины согласуются с данными [77], совпадают также значения  $\beta$ . Количественное сравнение результатов, полученных этими двумя методами, затруднено ввиду различия pH и концентраций ацетона, при которых выполнены измерения (pH  $< 1$ ,  $N_a \approx 4$  М в [77]; pH  $\geq 4$ ,  $N_a \leq 0,5$  М в измерениях ЛФЭ). Поскольку ацетон и радикал адсорбируются на ртути, значения  $W_2$  соответствуют различным степеням заполнения поверхности. Величины  $W_3$ , измеренные методами ЛФЭ и низкочастотной фотоэмиссии [21, 64] при pH  $\geq 4$ , на 3–4 порядка меньше тех, которые соответствуют току восстановления ацетона до изопропанола при pH  $\leq 1$  [77]. Это различие дает основание предположить, что в сильно кислых растворах в восстановлении радикалов участвуют ионы водорода:



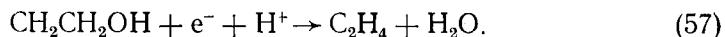
тогда как при pH  $\geq 4$  продуктом восстановления, как и в случае  $\text{CH}_2\text{OH}$  и  $\text{CH}_3\text{CHOH}$ , является карбанион  $(\text{CH}_3)_2\text{COH}^-$ . При наличии двух параллельных каналов квазиравновесного образования радикала ток восстановления ацетона описывается соотношением

$$j_0 = 2e\Gamma_0 \frac{W_1}{W_2} N_{\text{H}^+} (W_{30} + W_{31}N_{\text{H}^+}), \quad (56)$$

где  $\Gamma_0$  – поверхностная концентрация ацетона, а  $W_1$  – константа скорости его восстановления до радикала, составляющая, по данным [77],  $3 \cdot 10^2$  с<sup>-1</sup> при  $E = -1,28$  В в 0,5 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\alpha_1 = 0,5$ ). Из (56) следует, что  $j_0 \sim N_{\text{H}^+}^2$ , когда  $W_{31}N_{\text{H}^+} > W_{30}$ , что находится в согласии с данными [78]. Сопоставление  $W_{30}$  и  $W_{31}$ , измеренных соответственно методами ЛФЭ и скачка потенциала, показывает, что при pH 3  $W_{31}N_{\text{H}^+} \approx W_{30}$ . В щелочных растворах основным продуктом восстановления ацетона является пинакон, который, как предполагалось еще в [79], образуется либо при

бимолекулярной рекомбинации радикалов, либо при взаимодействии ацетона с карбанионом. При росте pH константа скорости  $W_2$  увеличивается и восстановление ацетона происходит при более отрицательных потенциалах, где благодаря возрастанию  $W_3$  концентрация радикала уменьшается (см. соотношение (39)), как и в случае метанольного радикала (см. рис. 10). Уменьшение Г с ростом pH противоречит первому из указанных механизмов, тогда как с возрастанием  $W_3$ , свидетельствующем об увеличении скорости образования карбанионов, можно объяснить повышение выхода пинакона в щелочных растворах.

По данным ИЭРХ [2, 3] и ЛФЭ, в восстановлении  $\beta$ -этанольного радикала  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  участвует один ион водорода:



Значения  $W_3$  изменяются от  $10^1$  до  $10^5 \text{ с}^{-1}$  в области  $E$  от  $-0,65$  до  $-1,34 \text{ В}$  при  $\text{pH } 5,5$  ( $\alpha \approx 0,4$ ). Значительное смещение потенциала восстановления радикала в катодную область по сравнению с ожидаемым потенциалом получения этилена по реакции (57), свободная энергия которой составляет  $-131 \text{ кДж/моль}$ , позволяет предположить, что продуктом реакции является адсорбированный бирадикал  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ . Это предположение согласуется с большим перенапряжением, которое наблюдается при электрохимическом синтезе циклоалканов из их дигалогенпроизводных [71], происходящем при  $E \leq -2,0 \text{ В}$ .

Отсутствие протонирования с образованием СН-связи в электродных реакциях органических соединений предполагалось Майрановским [80]. Противоположная точка зрения была у Элвинга [81], считавшего, что восстановление органических соединений происходит аналогично электрохимической десорбции водорода.

Рассмотренные выше данные, полученные методом ЛФЭ, позволившим впервые систематически измерить константы скорости электродных реакций простых алкильных и гидроксиалкильных радикалов, явно говорят в пользу первого предположения. Даже при восстановлении радикала  $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$  в кислых растворах, где удалось наблюдать реакцию электрон-протонного переноса (55), ее константа скорости была на 6 порядков меньше константы скорости электрохимической десорбции (табл. 3). Для других радикалов  $W_{31}$  оказывается еще меньше. Диаграмма на рис. 12 позволяет количественно оценить затрудненность протонирования с образованием СН-связи. Например, экзотермическое образование метана из метильного радикала протекает с меньшей скоростью, чем эндотермическое образование иона  $\text{CH}_3^-$ , хотя в первой реакции выделяется  $\sim 180 \text{ кДж/моль}$ , а во второй затрачивается  $75 \text{ кДж/моль}$ . Анионы  $\text{CH}_2\text{OH}^-$  и  $\text{CH}_3\text{CHON}^-$  образуются вместо метанола и этанола, несмотря на то, что свободные энергии образования этих карбанионов из радикалов на  $\sim 170 \text{ кДж/моль}$  больше, чем спиртов. Таким образом, барьер, связанный с реорганизацией комплекса при переносе протона с образованием СН-связи, для простых органических радикалов превышает  $150-200 \text{ кДж/моль}$ . Поскольку скорости протонирования с образованием OH-связи значительно выше, при восстановлении карбоксильных радикалов выделяются производные карбена.

#### IX. ШКАЛА РК СЛАБЫХ СН-КИСЛОТ

Методом ЛФЭ были измерены константы скорости одноэлектронного восстановления ряда простых органических радикалов до карбанионов [82]. Зависимости  $W_3(E)$  для всех исследованных радикалов характеризуются близкими значениями коэффициента переноса  $\alpha = 0,45 \pm 0,05$  (рис. 14). Чтобы связать потенциалы тафелевских прямых  $\ln W_3(E)$  с энергетическими характеристиками карбанионов, в [82] было предложено эмпирическое правило: смещение стандартного окислительно-восстановительного потенциала  $E^\circ$  реакции



в рядах органических радикалов равно смещению потенциала, соответст-

вующего одинаковым значениям  $W_3$ . Уравнение замедленного разряда можно представить в виде:

$$\ln W_3 = \ln W_3^0 - \frac{E_a^0}{RT} - \alpha \frac{\Delta G_a^0}{RT} + \alpha \frac{E}{RT} (E^0 - E), \quad (59)$$

где  $E_a^0$  и  $W_3^0$  — соответственно энергия активации и предэкспонент при  $E=E^0$ . В уравнении (59) учтено, что радикал находится в адсорбированном состоянии. Из (59) следует, что относительное смещение тафелевских прямых по шкале  $E$  при равных значениях  $W_3$  и  $\alpha$  связано с разностью  $E^0$  соотношением

$$\Delta E_{12} = \Delta E_{12}^0 - \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{W_{31}^0}{W_{32}^0} - \frac{1}{\alpha F} (E_{a1}^0 - E_{a2}^0) - \frac{1}{F} (\Delta G_{a1}^0 - \Delta G_{a2}^0). \quad (60)$$

Согласно (60), сформулированное выше правило ( $\Delta E_{12} = \Delta E_{12}^0$ ) выполняется, если совпадают коэффициенты переноса радикалов, предэкспоненты, энергии активации  $E_a^0$  и свободные энергии адсорбции. Постоянство  $\alpha$  установлено экспериментально. Совпадение  $E_a^0$  и  $W_3^0$  является прямым

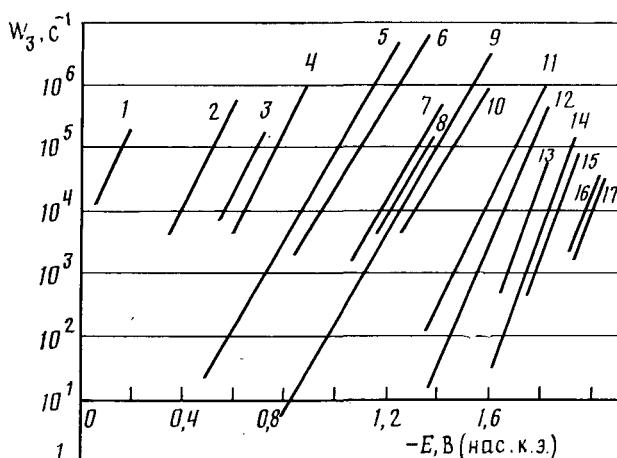
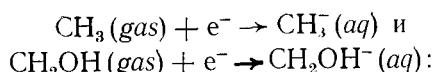


Рис. 14. Тафелевые зависимости констант скорости восстановления простых органических радикалов до карбанионов [82]: 1 —  $\text{CCl}_3$ , 2 —  $\text{CCl}_2\text{F}$ , 3 —  $\text{CClF}_2$ , 4 —  $\text{CF}_3$ , 5 —  $\text{CHCl}_2$ , 6 —  $\text{CHFCl}$ , 7 —  $\text{CHF}_2$ , 8 —  $\text{C}_6\text{Cl}_5$ , 9 —  $\text{CH}_2\text{Cl}$ , 10 —  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 11 —  $\text{CH}_3$ , 12 —  $\text{CH}_2\text{OH}$ , 13 —  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 14 —  $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ , 15 —  $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ , 16 —  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ , 17 —  $n\text{-C}_4\text{H}_9$

следствием из модели электронного переноса в полярной среде [47, 48]: согласно этой модели  $W_3$  характеризует вероятность перехода электрона из металла в реакционный комплекс, а  $E_a^0 = E_s/4$  ( $E_s$  — энергия реорганизации среды при этом переходе). Постоянство  $\Delta G_a^0$ , означающее сохранение энергии связи М—С в ряду радикалов, является наименее жестким из перечисленных условий, поскольку эта величина сравнительно мала ( $\leq 50$  кДж/моль).

На основании эмпирического правила по измеренным значениям  $W_3(E)$  можно составить шкалу относительных значений  $E^0$ . Для перехода к абсолютной шкале в [82] рассчитаны стандартные потенциалы реакций



$$E^0 = \frac{F}{RT} (\Delta G_R^0 - \Delta G_R^0) = \frac{F}{RT} (\Delta G_h^0 - EA - \Delta G_{\text{H}^+}^0 - RT \ln 24,5), \quad (61)$$

где  $\Delta G_h^0$  — энергия гидратации  $\text{R}^-$ ,  $EA$  — сродство к электрону радикала в газовой фазе,  $\Delta G_{\text{H}^+}^0 = -430$  кДж/моль — стандартная свободная энергия гидратации протона, используемая для перехода от шкалы энергий в вакууме к шкале энергий в водном растворе. Последнее слагаемое в

Таблица 5

Свободные энергии органических радикалов ( $\Delta G_{R^{\cdot}}^0$ ) и карбанионов ( $\Delta G_{R^-}^0$ ,  $aq$ ), стандартные окислительно-восстановительные потенциалы  $E^{\circ}$  образования карбанионов из радикалов и величины  $pK$  CH-кислот  $RH$  [82]

Радикал	$\Delta G_{R^{\cdot}}^0$ , кДж/моль	$\Delta G_{R^-}^0$ , кДж/моль	$-E^{\circ}$ , В	CH-Кислота	$pK$
$CH_3$	145	(230)	(0,77)	$CH_4$	(47)
$C_2H_5$	139	247	0,95	$C_2H_6$	48,5
$n-C_3H_7$	148	263	1,18	$n-C_3H_8$	49,6
$n-C_4H_9$	160	276	1,49	$n-C_4H_{10}$	50,8
$CH_2OH$	—18	60	0,85	$CH_3OH$	40,8
$CH_3CHOH$	39	61	1,01	$C_2H_5OH$	42
$(CH_3)_2COH$	26	73	1,04	$(CH_3)_2CHOH$	42,7
$CH_2Cl$	122	176	0,42	$CH_3Cl$	39,5
$CHFCI$	—85	—49	0,42	$CH_2FCl$	31,7
$CHF_2$	—237	—203	0,36	$CH_2F_2$	37,3
$CHCl_2$	95	98,5	0,04	$CH_2Cl_2$	31,2
$CF_2Cl$	—269	—295	—0,26	$CHF_2Cl$	23,2
$CFCl_2$	82	—122	—0,44	$CHFCl_2$	19,9
$CF_3$	—456	—283	—0,18	$CHF_3$	29,7
$CCl_3$	95	19,1	—0,79	$CHCl_3$	15,2
$C_6H_5$	349	397	0,49	$C_6H_6$	46,2
$C_6Cl_5$	—	—	0,42	$C_6HCl_5$	38

(61) учитывает различие стандартных состояний иона в газе и в растворе. Значение  $\Delta G_h^0 = -322$  кДж/моль для  $CH_3^-$ , принятное равным энергии гидратации гидрид-иона [2], близко к значениям  $\Delta G_h^0$  для ионов  $NH_4^+$  и  $K^+$  (—314 и —330 кДж/моль соответственно), имеющих примерно такие же размеры. Сродство метильного радикала к электрону составляет  $7,7 \pm 2,9$  кДж/моль [83], так что свободная энергия иона  $CH_3^-$  в воде равна  $230 \pm 16$  кДж/моль и  $E^{\circ} = -0,77 \pm 0,16$  В. Рассчитанная энергия основного состояния иона  $CH_2OH^-$  на 93 кДж/моль больше энергии  $CH_3O^-$  [84]. Используя значение  $pK$  ( $CH_3OH$ ) и считая энергию сольватации обоих ионов одинаковыми, находим для  $CH_2OH^- (aq)$   $\Delta G^0 \approx \approx 60$  кДж/моль, а  $E^{\circ} = -0,85$  В. Разность  $E^{\circ}$  для двух указанных реакций соответствует сдвигу тафелевских кривых. Свободные энергии других карбанионов определяются соотношением

$$\Delta G_{R^-}^0 = \Delta G_{R_0^-}^0 + \delta (\Delta G_{CH}^0) + \frac{RT}{F} \Delta E^{\circ}, \quad (62)$$

где  $\Delta G_{R_0^-}^0$  — свободная энергия «эталонного» карбаниона  $CH_3^-$ ,

$\delta (\Delta G_{CH}^0)$  — разность свободных энергий разрыва CH-связи в  $R_0H$  и  $RH$ . В (62) разница энергий гидратации  $R$  и  $RH$  не учитывается. Свободные энергии различных карбанионов приведены в табл. 5, здесь же даны значения  $E^{\circ}$  и  $pK$  CH-кислот, сопряженных с  $R^-$ :  $pK = \frac{1}{2,3RT} (\Delta G_{R^-}^0 - \Delta G_{RH}^0)$ ,

где  $\Delta G_{RH}^0$  — свободная энергия  $RH$ .

Шкала  $pK$  определяет относительную реакционную способность органических веществ в реакциях нуклеофильного замещения (см., например, [85]). Было предложено несколько способов ее построения по косвенным данным, в частности по константам скорости протонного обмена [86]. Предпринимались попытки определить значения  $pK$  посредством полуэмпирических квантовохимических расчетов [87]. Наиболее универсальной является полярографическая шкала  $pK$ , построенная на основе значений потенциалов полуволны двухэлектронного восстановления симметричных ртутьорганических соединений  $HgR_2$  до карбанионов в неводных растворителях [88]. В [88] предполагалось, что восстановление  $HgR_2$  протекает в условиях, близких к равновесным, и изменение  $E_{1/2}$  соответствует сдвигу  $pK$ . Это приближение из-за сложности двухэлектронного процесса, о которой говорят, например, приведенные выше данные по восстановлению  $CH_3Hg^+$  до  $CH_3^-$ , является менее очевидным, чем при-

ближение, использованное в [82]. Значения  $pK$ , найденные различными методами, иногда отличаются на 10—12 единиц [88]. Для сравнения укажем, что даже разница предэкспонентов в (60) на 3—4 порядка приводит к разбросу относительных значений  $pK$  на 5—7 единиц. Найденные методами [88] и [82]  $pK$  галоформов  $\text{CHF}_3$  и  $\text{CHCl}_3$  совпадают.

Измерение сродства радикалов к электрону методом ион-циклотрона резонанса позволяет найти значения  $pK$   $\text{CH}$ -кислот в газовой фазе [89, 90]. Хотя эти данные весьма удобны для определения влияния на  $pK$  различных заместителей, их не удается использовать для построения шкалы  $pK$  в растворах, поскольку различия в энергиях сольватации карбанионов маскируют изменения кислотности, связанные с введением заместителей. Например,  $pK$   $\text{CH}$ -кислот  $\text{CH}_4$  и  $\text{CHF}_3$  в газовой фазе отличаются на 29 [89], а в водном растворе — на 17 единиц, т. е. разница  $\Delta G_h^0$  составляет 69 кДж/моль.

Шкала  $pK$  в растворах не является универсальной, поскольку переход к другой среде изменяет  $\Delta G_{\text{R}}^0$  — на величину свободной энергии переноса карбаниона между растворителями  $\Delta G_t^0$ . Для неорганических ионов величина  $\Delta G_t^0$  составляет от 10 до 25 кДж/моль [91]. В методе [82] смена растворителя приводит к дополнительным ошибкам, обусловленным относительными изменениями энергии реорганизации. Измерения  $W_3(E)$  радикалов  $\text{CH}_2\text{Cl}$  и  $\text{CHCl}_2$  в ацетонитриле и водно-диоксановых смесях показали, что сдвиг тафелевских кривых не превышает 0,15 В, т. е. разница относительных значений  $pK$  в этих растворителях и в воде составляет менее 5 единиц. Следует подчеркнуть, что метод [82] универсален и не теряет свою точность с ростом  $pK$ , а доступный для измерений диапазон соответствует рабочей области потенциалов ртутного электрода и превышает 30 единиц  $pK$ .

Интервал изменения  $W_3$ , в котором измерены зависимости  $W_3(E)$  для радикалов  $\text{CH}_2\text{Cl}$  и  $\text{CHCl}_2$  [16], превышает 6 порядков (рис. 14). В этом интервале не обнаружены отклонения от закона Тафеля, предсказываемые теорией электронного переноса в полярной среде [47, 48]. Согласно модели Маркуса, коэффициент переноса для внешнесферных реакций в области нормального разряда является линейной функцией перенапряжения:

$$\alpha = \frac{1}{2} - \frac{e}{2E_s} (E^0 - E), \quad |e(E^0 - E)| < E_s. \quad (63)$$

Как показывает соотношение (63), при  $E_s \leq 200$  кДж/моль, отвечающему реакциям ЭВВ (см. гл. IV),  $\alpha$  в измеренном интервале  $E$  должно уменьшаться от 0,5 до 0,30—0,25, что противоречит эксперименту. Ранее на основании анализа поляризационных зависимостей в простых электродных реакциях был сделан вывод [92, 93], что соотношение (63) не согласуется с экспериментом. Данные [16] подтверждают этот вывод: чтобы согласовать выполнение закона Тафеля с уравнением (63), необходимо принять, что  $E_s \geq 300$  кДж/моль, т. е. сравнимы с энергией сольватации карбанионов. Последнее противоречит представлению о линейно поляризующейся среде [94], лежащему в основе теории [47, 48]. В [16] предполагается, что электронный перенос связан не только с реорганизацией среды, но и с реорганизацией самого реакционного комплекса. В начальном состоянии адсорбированный радикал находится в плотной части двойного электрического слоя, где молекулы воды ориентированы сильным электрическим полем и не способны сольватировать образующийся при электронном переносе карбанион. Поэтому сольватация продукта реакции связана со смещением реагента по координате адсорбции в направлении плоскости Гельмгольца. Наличие выделенной координаты реакции, связанной с десорбией радикала, которая необходима для сольватации в переходном состоянии, приводит к появлению дополнительной энергии реорганизации. Совокупность двух указанных движений (радикала и среды) аналогична рассмотренной в [45] для реакций ЭВВ и приводит к соотношению

$$\ln \frac{W_3}{W_3^0} = - \frac{(E_s + E_1 - e(E^0 - E))^2}{4E_s kT + rF^2\delta^2}, \quad (64)$$

где  $E_1$  — энергия реорганизации адсорбированного радикала,  $F$  — крутизна терма карбаниона,  $r^{-1} = 2\ln(\hbar\omega/2kT) - 1$ ,  $\delta$  и  $\omega$  — соответственно амплитуда и частота колебаний в начальном состоянии. Соотношение (68) согласуется с экспериментом при  $E_1 \approx E_s$ . Значение  $E_s \approx 150$  кДж/моль соответствует энергии реорганизации среды при одноэлектронном восстановлении NO до  $\text{NO}_2^-$  (см. гл. X) и позволяет объяснить, почему  $pK$  мало изменяются при замене растворителя.

## Х. ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ЧАСТИЦЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АЗОТНОГО ЦИКЛА

Электрохимическое восстановление ионов  $\text{NO}_3^-$  до  $\text{NH}_3$  (электрохимический азотный цикл) является восьмивалентным процессом, включающим электронные стадии образования  $\text{NO}_2^-$  из  $\text{NO}_3^-$  ( $n=2$ ), NO из  $\text{NO}_2^-$  ( $n=1$ ),  $\text{NH}_2\text{OH}$  из NO ( $n=3$ ) и  $\text{NH}_3$  из  $\text{NH}_2\text{OH}$  ( $n=2$ ). Каждая из этих стадий связана с превращениями короткоживущих ПЧ  $\text{NO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^{2-}$ ,

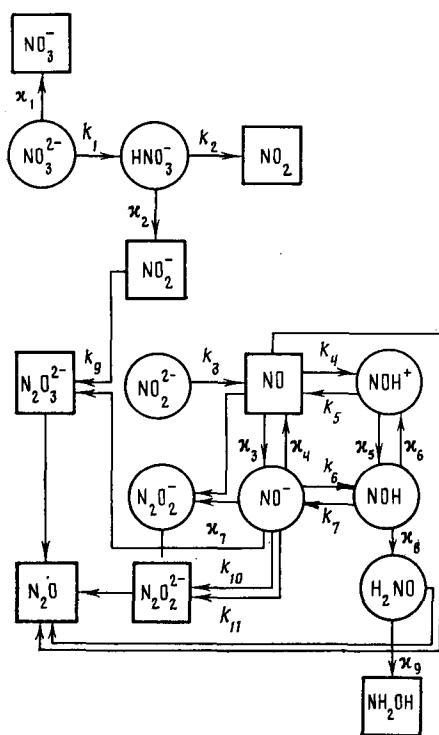


Рис. 15. Гомогенные и электродные реакции ПЧ электрохимического азотного цикла

$\text{NO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{NO}$ ,  $\text{NH}_2$ . Хотя существование этих ПЧ в водных растворах установлено методами импульсного радиолиза и ЭПР, их роль в азотном цикле была выяснена только недавно с помощью метода ЛФЭ [95—98]. Результаты суммированы на рис. 15, константы скорости реакций гомогенных и электродных ПЧ приведены в табл. 6 и 7.

Продукт захвата  $e_{aq}^-$  нитрат-ионом окисляется на ртути с константой скорости, которая возрастает от 0,1 до 10 см/с при изменении  $E$  от  $-1,2$  до  $-0,9$  В ( $\beta=0,25$ ) [9]. С окислением конкурирует гомогенный распад ПЧ, характерное время которого составляет  $1,3 \cdot 10^{-5}$  и  $3 \cdot 10^{-6}$  с для  $\text{NO}_3^{2-}$  и  $\text{HNO}_3^-$  соответственно [100]. Продукт распада в одноэлектронном про-

Таблица 6

## Константы скорости гомогенных реакций ПЧ электрохимического азотного цикла [96—98]

Реакция	$K$ , моль $^{-1}$ . с $^{-1}$	Реакция	$K$ , моль $^{-1}$ . с $^{-1}$
$\text{NO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3^- + \text{OH}^-$	$1 \cdot 10^3$	$\text{NO}^- + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NOH} + \text{NH}_3$	$\sim 10^6$
$\text{NO}_3^{2-} + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{HNO}_3^- + \text{NH}_3$	$2 \cdot 10^8$	$\text{NO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{NOH}$	$\sim 10^{10}**$
$\text{NO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HNO}_3^-$	$2 \cdot 10^{10}$	$\text{NO}^- + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2^-$	$2 \cdot 10^9$
$\text{HNO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}^-$	$2,3 \cdot 10^{10}*$	$\text{NO}^- + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3^{2-}$	$\sim 10^8$
$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + 2\text{OH}^-$	$9 \cdot 10^4$	$\text{NO}^- + \text{NO}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2^{2-}$	—
$\text{NO} + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NOH}^+ + \text{NH}_3$	$\geq 10^4$	$\text{NOH} \rightarrow \text{NO}^- + \text{H}^+$	$\sim 10^6*$
$\text{NOH}^+ \rightarrow \text{NO} + \text{H}^+$	$> 10^6*$	$\text{H}_2\text{NO} + \text{NO} \rightarrow \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$	$\sim 10^8$

\* Мономолекулярная константа с размерностью с $^{-1}$ ; \*\* оценка, сделанная на основании значения  $pK=4,7$  [99] и константы скорости диссоциации  $\text{NOH}$ .

Таблица 7

## Константы скорости электродных реакций ПЧ электрохимического азотного цикла [96—98]

Реакция	$-E$ , В (НВЭ)	$\kappa$ , см/с	Коэффициент переноса
$\text{NO}_3^{2-} \rightarrow \text{NO}_3^- + e^-$	0,76	1,5	0,25
$\text{HNO}_3^- + e^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{OH}^-$	$> 0,8$	$\geq 10$	—
$\text{NO} + e^- \rightleftharpoons \text{NO}^-$	0,81	2	0,50
$\text{HNO} + e^- + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{H}_2\text{NO} + \text{NH}_3$	$> 1,0$	$> 1$	—
$\text{H}_2\text{NO} + e^- + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_2\text{OH} + \text{NH}_3$	$> 1,0$	$> 1$	—

цессе восстанавливается. Заряд окисляющейся ПЧ установлен в [95] методом кинетического  $\psi_1$ -эффекта. При  $\psi_1 < 0$  электрическое поле диффузного двойного слоя тормозит движение к электроду отрицательно заряженных ПЧ. Поскольку они обладают конечным временем жизни в растворе, это торможение увеличивает долю распадающихся ПЧ по сравнению с окисляющимися на электроде, вызывая рост тока и потенциала анодной полуволны ПЧ. Анализ уравнений диффузии в поле  $\psi_1$ -потенциала  $e_{aq}^-$  и окисляющихся ПЧ приводит к соотношению

$$j_1 = 2 \frac{j - j_{\min}}{2 - j_{\min}} = \left( 1 + \kappa \sqrt{\frac{\tau}{D}} e^{-\Phi} + \frac{\kappa x_0}{D\Phi} \right)^{-1}, \quad (65)$$

где  $j_{\min}$  — минимальное значение тока, отвечающее  $\kappa \rightarrow \infty$ ,  $\kappa$  — скорость окисления ПЧ;  $\tau$  — время распада ПЧ;  $x_0$  — характерный размер диффузного двойного слоя;  $\Phi = \frac{eZ}{kT} \psi_1$ , где  $Z$  — заряд ПЧ. Второе слагаемое в знаменателе (65) характеризует отношение скоростей электродной реакции и диффузии ПЧ к электроду в условиях Больцмановского равновесия и приводит к соотношению Фрумкина [27]

$$\Delta E_{\psi_1} = (1 + Z/\beta) \Delta \psi_1 \quad (66)$$

определяющему сдвиг потенциала полуволны стабильных в растворе частиц в зависимости от  $\psi_1$ -потенциала. Третье слагаемое, равное отношению  $\kappa$  к скорости дрейфа ПЧ от электрода в растворе, учитывает отклонение от равновесия в сильных полях, когда  $\psi_1$ -эффект обусловлен упомянутым выше торможением ПЧ. Соотношение (66) справедливо, когда  $|\Phi| < \Phi^*$ , где  $\Phi^*$  — решение уравнения  $\Phi^* \exp(-\Phi^*) = x_0 / \sqrt{D\tau}$ , так что применимость формулы Фрумкина зависит от времени жизни ПЧ в растворе. Измеренное в [95] смещение анодной волны в растворах с различной ионной си-

лой, в которых  $\psi_1$ -потенциал изменялся от 0 до 0,09 В, соответствует  $Z = -2$ , т. е. первичной ПЧ является ион  $\text{NO}_3^{2-}$ . Из кинетических кривых ЛФЭ следует, что характерное время восстановления продукта превращения  $\text{NO}_3^{2-}$  не превышает  $2 \cdot 10^{-7}$  с. Отсутствие задержки, отвечающей времени жизни  $\text{HNO}_3^-$ , означает, что распад этого иона (с образованием  $\text{NO}_2$ ) не предшествует восстановлению, т. е. восстанавливаясь частицей является  $\text{HNO}_3^-$ , а не  $\text{NO}_2$ . Этот вывод [96] подтверждается тем, что скорость восстановления, судя по быстрому нарастанию сигнала ЛФЭ, превышает 10 см/с ( $\chi > \sqrt{D/\tau}$ ), тогда как восстановление  $\text{NO}_2$  является значительно более медленным процессом. Введение в раствор различных ДП увеличивает скорость протонирования  $\text{NO}_3^{2-}$  (константы скорости приведены в табл. 6) и подавляет волну окисления. На основании данных [95, 96] можно предположить, что электрохимическое восстановление  $\text{NO}_3^-$  до  $\text{NO}_2^-$ , связанное с высоким перенапряжением и наблюдаемое при  $-E > 1,6$  В, происходит через промежуточное образование энергоемкого иона  $\text{NO}_3^{2-}$  и, в силу его быстрого окисления, является квазиравновесным. Уменьшение перенапряжения в присутствии ДП, характерное также для ряда других анионов [101], обусловлено ростом скорости протонирования, в результате которого  $\text{NO}_3^2$  превращается в восстанавливающийся ион  $\text{HNO}_3^-$ .

Волна одноэлектронного восстановления продукта захвата  $e_{aq}^-$  ионом  $\text{NO}_2^-$  в нейтральном растворе совпадает с волной полярографического восстановления NO. Характеристическое время восстановления, найденное методом ЛФЭ, является максимальным вблизи потенциала полуволны и остается таким ( $\sim 4 \cdot 10^{-7}$  с), не зависящим от концентрации  $\text{NO}_2^-$ , и при более отрицательных потенциалах [97]. Эти данные показывают, что восстанавливающейся частицей является NO, причем время ее образования при распаде  $\text{NO}_2^-$  составляет  $2 \cdot 10^{-7}$  с. Восстановление NO обратимо, поскольку только в таком случае характеристическое время, определяемое суммой скоростей прямой и обратной реакций, может быть максимальным при равенстве этих скоростей. Зависимости  $E_{\eta}$  и формы волны от частоты периодического тока фотоэмиссии  $\Omega$  соответствуют обратимому восстановлению (см. гл. IV) только при  $\Omega > 10^2$  с<sup>-1</sup>. При более низких частотах наблюдается составляющая тока, обусловленная дальнейшими необратимыми превращениями  $\text{NO}^-$  с характеристическим временем  $\sim 10^{-2}$  с, которое зависит от объемной концентрации NO, пропорциональной току фотоэмиссии. Эти данные соответствуют превращению  $\text{NO}^-$  в  $\text{N}_2\text{O}_2^-$  по реакции (8), константа скорости которой измерена в [101]. При одноэлектронном восстановлении  $\text{N}_2\text{O}_2^-$ , как и при бимолекулярной рекомбинации  $\text{NO}^-$ , образуется ион гипонитрита  $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ , а распад последнего приводит к появлению конечного продукта восстановления —  $\text{N}_2\text{O}$ .

В присутствии ДП глубина восстановления NO увеличивается от 1 до 3. Образование  $\text{NH}_2\text{OH}$  в количестве, отвечающем току фотоэмиссии и  $n=3$ , подтверждено химическим анализом [98]. Помимо основной волны, форма и положение которой не зависят от  $n$ , появляется предволна (см. рис. 4), высота которой увеличивается с ростом концентрации ДП ( $N_p$ ), достигая 3. Как и основная волна, предволна обратима. Однаковые значения  $n$  для предволны и основной волны говорят о том, что восстановление NO до  $\text{NH}_2\text{OH}$  происходит по двум параллельным каналам. Судя по независимости от  $N_p$  основной волны, процесс, протекающий по одному из каналов, включает, как и при одноэлектронном восстановлении, образование  $\text{NO}^-$ , его протонирование (образование  $\text{NOH}$ ) и последующее двухэлектронное восстановление. Поскольку предволна расположена в области  $E$ , где NO не восстанавливается, существование второго канала обусловлено образованием в реакции NO с ДП новой электрохимически активной частицы. Такой частицей, в согласии с предположением [102], является  $\text{NOH}^+$ . Высота предволны увеличивается с уменьшением  $\Omega$  (см. рис. 4), так что скорость протонирования имеет порядок  $\Omega$  и протонирование является лимитирующей стадией восстановления. За-

висимость  $j(E, \Omega)$  в предположении описывается соотношением

$$j = \left| 1 + \frac{3}{1 + \sqrt{k_5 \Omega / 2k_4^2} (1 + e^{-\eta}) \sqrt{k_5 / k_{10}} \sqrt{2i}} \right|. \quad (67)$$

Здесь  $\eta = \ln(\chi_6 / \chi_5) = e/kT(E^0 - E)$ , где  $E^0$  — стандартный потенциал  $\text{NOH}/\text{NOH}^+$ , а что из себя представляют константы в (67) видно из рис. 15. Сопоставление уравнения (67) с экспериментальными данными позволяет определить отношение  $k_4^2/k_5$ , которое оказалось равным  $10^2 \text{ с}^{-1}$ . Зависимость  $j(E)$ , отвечающая эффективному коэффициенту переноса, равному 1, говорит об обратимости восстановления  $\text{NOH}^+$ . Из кинетических кривых ЛФЭ следует, что характеристическое время двухэлектронного восстановления  $\text{NOH}$  составляет  $\sim 2 \cdot 10^{-6}$  с. Наличие равновесия между  $\text{NO}$  и  $\text{NOH}^+$  означает, что  $k_5 \gg k_{10}$  и время распада  $\text{NOH}^+$  не превышает  $10^{-6}$  с, а  $k_4 > 10^4 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Уменьшение высоты предволны с ростом концентрации  $\text{NO}_2^- (N_a)$  говорит о том, что  $\text{NO}^-$  и  $\text{NOH}$  реагируют с  $\text{NO}_2^-$  по реакции (9). Образующийся ион гипонитрата  $\text{N}_2\text{O}_3^{2-}$  затем распадается с образованием  $\text{N}_2\text{O}$  [103], что уменьшает глубину восстановления. Зависимость предельного низкочастотного тока основной волны от  $N_p$  и  $N_a$ , с учетом конкуренции протонирования  $\text{NO}^-$  и реакции (9) имеет вид:

$$j_n = 2(1 + (1 + k_7 k_9 N_a / k_6^2 N_p^2)^{-1}), \quad (68)$$

т. е.  $j_n$  зависит от  $N_p^2/N_a$  и  $k_7 k_9 / k_6^2 \approx 80$  моль. Нитроксильный радикал  $\text{H}_2\text{NO}$  подвергается одноэлектронному восстановлению при  $-E > 0,2$  В (характеристическое время меньше  $10^{-6}$  с).

Таким образом, при высоких концентрациях ДП происходит количественное восстановление  $\text{NO}$  до гидроксиамина, если концентрации  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}$  достаточно малы, чтобы конкурирующие с протонированием реакции (8), (9) и (11) не мешали образованию  $\text{NOH}$  и восстановлению  $\text{H}_2\text{NO}$ . Приведенная на рис. 15 схема превращений ПЧ служит основой для количественного описания известной по электрохимическим измерениям (см. [104]) зависимости относительного выхода основных продуктов восстановления  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_2\text{OH}$  от концентрации. Из схемы следует, что способны к восстановлению только протонированные формы ПЧ и протонирование предшествует электродной реакции. Можно предположить, что протонирование сопровождается изомеризацией ПЧ. Поскольку в  $\text{NOH}^+$  образуется связь  $\text{O}-\text{H}$ , продуктом восстановления является  $\text{NOH}$ . Эта частица должна переходить в более устойчивую форму  $\text{HNO}$  [105], и ее дальнейшее восстановление также должно быть связано с образованием связи  $\text{O}-\text{H}$ , а не  $\text{N}-\text{H}$ . Образующаяся ПЧ  $\text{HNOH}$  (нульвалентный азот) изомеризуется в  $\text{H}_2\text{NO}$ . Именно этот более устойчивый радикал наблюдали в газовой фазе [106] и в растворе [107], хотя при окислении  $\text{NH}_2\text{OH}$  радикалом  $\text{OH}$  первоначально образуется  $\text{HNOH}$  [108]. Предположение об изомеризации ПЧ согласуется с наблюдаемыми высокими скоростями электродных реакций (табл. 7), поскольку они связаны с образованием связей  $\text{O}-\text{H}$ , как и при быстром восстановлении радикалов  $\text{HCO}_2$  и  $\text{HCO}$  (см. гл. VII).

Величина энергии разрыва связи  $\text{O}-\text{H}$  в  $\text{NH}_2\text{OH}$  [106] показывает, что стандартный потенциал  $\text{H}_2\text{NO}/\text{NOH}$  больше потенциала  $\text{NO}^-/\text{NO}$  и количественное превращение  $\text{NO}$  в  $\text{NH}_2\text{OH}$  определяется последним; а процесс восстановления  $\text{HNO}$  и  $\text{H}_2\text{NO}$  при  $E < E^0$  для пары  $\text{NO}^-/\text{NO}$  является изотермичным. Количественное превращение  $\text{NO}$  в  $\text{NH}_2\text{OH}$  требует затраты свободной энергии (более 234 кДж/моль). Стандартный потенциал  $\text{NOH}/\text{NO}$ , отвечающий  $pK(\text{NOH}) = 4,7$  [101], равен  $-0,54$  В, так что энергия, необходимая для восстановления  $\text{NO}$  до  $\text{NH}_2\text{OH}$  в стандартном растворе с  $\text{pH} = 0$  превышает 155 кДж/моль, несмотря на экзотермичность процесса в целом (стандартный потенциал  $\text{NH}_2\text{OH}/\text{NO}$  равен  $+0,38$  В).

Входящие в выражения (65) и (66) значения  $\phi_i$ -потенциала совпадают с полным падением потенциала в диффузном слое  $\psi_{10}$  только в случае

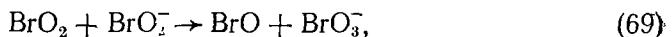
разбавленных растворов ( $\leqslant 10^{-2}$  М), где  $x_0 \geqslant 2$  нм [95]. В более концентрированных растворах  $|\psi_1| < |\psi_{10}|$ . Различие  $\psi_1$  и  $\psi_{10}$  говорит о том, что анион  $\text{NO}_3^{2-}$  разряжается, находясь на расстоянии 0,5–0,7 нм от плоскости максимального приближения. Расстояние электронного переноса, превышающее в несколько раз геометрические размеры иона, типично для туннельных реакций [109]. Вероятность туннельного переноса электрона из реакционного комплекса в металл  $W_0$  связана с константой скорости окисления простым соотношением  $\kappa = W_0/a$ , где  $a$  характеризует спад электронной плотности с увеличением расстояния. Найденные в [95] значения  $\kappa$  отвечают, в частности, переносу электрона сквозь параболический барьер высотой  $\sim 2$  эВ. Как и в реакциях ЭВВ (см. гл. VI), зависимость  $\kappa(E)$  обусловлена изменением высоты барьера по мере изменения потенциала.

Энергию реорганизации среды в реакции восстановления  $\text{NO}$  до  $\text{NO}^-$ , не связанной с внутримолекулярной перегруппировкой, можно оценить, зная величину  $\kappa$  при  $E = E^0$ , по формуле Маркуса [47] при разумном значении предэкспонента ( $\leqslant 10^{14}$  с<sup>-1</sup>). Согласно [97],  $E_s \approx 135$  кДж/моль, что согласуется с оценками  $E_s$  в реакциях ЭВВ и в реакциях восстановления органических радикалов (гл. IX).

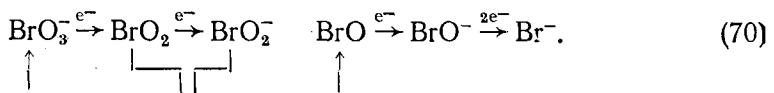
## XI. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ АНОМАЛЬНОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

Гомогенные реакции катионов аномальной валентности подробно изучены в условиях импульсного радиолиза. Поскольку константы скорости восстановления  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  и гидроксиалкильных радикалов ионами  $\text{Cd}^+$ ,  $\text{Zn}^+$ ,  $\text{Ni}^+$  и  $\text{Cd}^+$  близки к диффузионным [110], эти реакции экзотермичны, и окислительно-восстановительные потенциалы образования указанных ионов из двухвалентных должны быть меньше –1,5 В. По оценкам [111, 112]  $-E^0$  для пары  $\text{Ni}^+/\text{Ni}^{2+}$  превышает 1,8 В, а для пары  $\text{Pb}^+/ \text{Pb}^{2+}$  лежит в интервале 1,1–1,5 В. Сопоставление  $E^0$  с потенциалами полуволны  $E_{\eta}$  восстановления соответствующих двухвалентных ионов до металла показывает, что промежуточное образование одновалентных катионов в этом двухэлектронном процессе маловероятно. По данным ЛФЭ, окисление ионов  $\text{Cd}^+$ ,  $\text{Zn}^+$ ,  $\text{Ni}^+$  на ртути в области  $E > E_{\eta}$  происходит быстрее, чем за  $10^{-7}$  с.

Многоэлектронное восстановление анионов изучено методом ЛФЭ на примерах  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  (см. гл. X) и  $\text{BrO}_3^-$  [113–115]. Продуктом захвата  $e_{aq}^-$  бромат-ионом является радикал  $\text{BrO}_2$ , разрешенные во времени полярограммы которого (см. рис. 6) отвечают его пятиэлектронному восстановлению до  $\text{Br}^-$  с  $E_{\eta} = -1,0$  В. Неожиданным является значение  $j = -3$  в области  $E > E_{\eta}$ , которое формально соответствует одноэлектронному восстановлению бромит-иона  $\text{BrO}_2^-$ , хотя его потенциал полуволны равен –0,88 В [116], тогда как  $j = 3$  вплоть до  $E = -0,3$  В, где ион  $\text{BrO}_2^-$  заведомо электрохимически устойчив. Диспропорционирование  $\text{BrO}_2^-$  с образованием  $\text{BrO}_3^-$  и  $\text{BrO}^-$  также происходит слишком медленно, чтобы этим можно было объяснить его восстановление за  $\sim 10^{-4}$  с. Причиной наблюдаемого увеличения  $j$  является ион-радикальная реакция



аналогичная переносу  $\text{O}^-$  между реагентами, константы скорости которого для экзотермических реакций близки к диффузионным [117]. В результате реакции (69) образуется радикал  $\text{BrO}$ , восстанавливающийся до  $\text{Br}^-$ , поскольку продукт его одноэлектронного восстановления — анион  $\text{BrO}^-$  — электрохимически активен при  $E \leqslant 0$  [116]. В реакции (69) при последующем трехэлектронном восстановлении  $\text{BrO}$  только половина радикалов  $\text{BrO}_2^-$  переходит в  $\text{Br}^-$ , т. е.  $j = 3$ . Схема восстановления  $\text{BrO}_3^-$  при  $E > E_{\eta}$  имеет вид:



Кинетические кривые ЛФЭ состоят из хорошо разделенных во времени участков, отвечающих последовательному восстановлению  $\text{BrO}_2^-$  до  $\text{BrO}_2^-$  ( $n=1$ , характеристическое время уменьшается от  $3 \cdot 10^{-6}$  до  $5 \cdot 10^{-7}$  с в интервале  $E$  от  $-0,70$  до  $-0,95$  В) и  $\text{BrO}^-$  до  $\text{Br}^-$  ( $n=2$ ,  $\tau$  уменьшается от  $4 \cdot 10^{-3}$  до  $6 \cdot 10^{-5}$  с в интервале  $E$  от  $-0,4$  до  $-0,9$  В). При  $E < E_{\nu_2}$  скорость восстановления  $\text{BrO}_2^-$  больше скорости реакции (69), так что  $j=6$ . Кинетические кривые ЛФЭ описываются соотношением

$$Q/Q_m = 6 - 4w(\kappa_2 \sqrt{t/D}), \quad (71)$$

где  $\kappa_2$  — константа скорости реакции восстановления  $\text{BrO}_2^-$  до  $\text{BrO}$ , которое является лимитирующей стадией суммарного процесса.

При добавлении в раствор ионов  $\text{NH}_4^+$  качественно изменяются полярограммы и кинетические кривые ЛФЭ. С ростом  $N_p$  возрастают  $E_{\nu_2}$  и  $j$

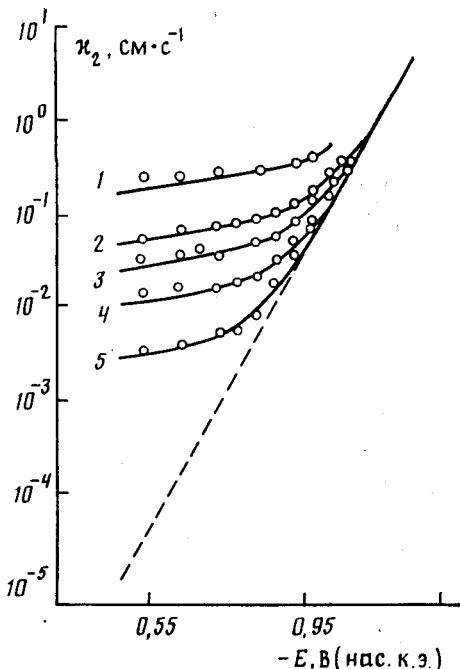
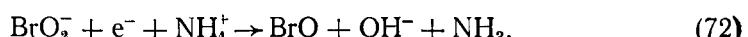


Рис. 16. Зависимость константы скорости восстановления радикала  $\text{BrO}_2^-$  от потенциала электрода при концентрациях  $\text{NH}_4^+$   $3,8 \cdot 10^{-2}$  (1),  $1,1 \cdot 10^{-2}$  (2),  $6 \cdot 10^{-3}$  (3),  $3 \cdot 10^{-3}$  (4) и  $1,5 \cdot 10^{-3}$  М (5). Пунктиром показана прямая, отвечающая  $N_p = 0$  [115]

при  $E > E_{\nu_2}$  (при  $N_p > 7 \cdot 10^{-2}$  М имеем  $j=6$  во всей рабочей области  $E$ ), а характеристическое время восстановления быстро сокращается. Эти изменения обусловлены увеличением  $\kappa_2$  вследствие участия ДП в электродной реакции



Зависимости  $\kappa_2(E)$  при различных  $N_p$  приведены на рис. 16 и подтверждают данные [100, 118] о непосредственном участии ДП в восстановлении анионов. Константа скорости реакции (72) слабо зависит от  $E$  и близка к диффузионной ( $\sim 5$  см/с).

## XII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрение электрохимии ПЧ открывает новые возможности в исследовании как сложных многоэлектронных превращений на границе раздела, так и элементарного акта электродных реакций. Существенная роль внутримолекулярной реорганизации при электронном переходе означает, что модель Маркуса, учитывающая только реорганизацию полярной среды и по этой причине претендующая на универсальность, должна быть дополнена рассмотрением перестройки самого реакционного комплекса и его сольватной оболочки. При современном состоянии квантовой химии такие расчеты становятся возможными. Учет этих последних про-

цессов может привести к принципиальным изменениям существующих представлений, поскольку такого рода реорганизация (как и реорганизация среды) не только создает динамический барьер для перехода, но и способствует возникновению благоприятной для реакции ядерной конфигурации. Последнее, в частности, является причиной быстрых низкотемпературных твердофазных превращений [119] и, возможно, играет не менее важную роль в электродных реакциях. Образование энергоемких ПЧ (производных карбена, карбанионов, бирадикалов и т. д.), обнаруженное методами ИЭХР и ЛФЭ во многих электродных реакциях, также требует дальнейшего экспериментального и теоретического изучения. Развитие этих новых методов, как мы надеемся, приведет к созданию более селективного полярографического анализа по сравнению с полярографией стабильных частиц.

## ЛИТЕРАТУРА

- Бонд А. М. Полярографические методы в аналитической химии. М.: Химия, 1983.
- Toffel P., Henglein A.//Discuss Faraday Soc. 1978. V. 63. P. 124.
- Henglein A.//Adv. Electroanal. Chem. 1976. V. 9. P. 163.
- Бродский А. М., Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В., Ротенберг З. А. Современная фотоэлектрохимия. Фотоэмиссионные явления. М.: Наука, 1974. 167 с.
- Бендерский В. А., Бродский А. М. Фотоэмиссия из металлов в растворы электролитов. М.: Наука, 1977. 303 с.
- Barker G. C.//Ber. Bunseng. Phys. Chem. 1971. B. 75. S. 728.
- Коршунов Л. И., Золотовицкий Я. М., Бендерский В. А.//Успехи химии. 1971. Т. 40. С. 1511.
- Barker G. C., McKeown D., Williams M. J. et al.//Discuss. Faraday Soc. 1974. V. 56. P. 41.
- Babenko S. D., Benderskii V. A., Zolotovitskii Ya. M., Krivenko A. G.//J. Electroanal. Chem. 1977. V. 76. P. 347.
- Anbar M. Selected specific rates of reactions of transients from water in aqueous solutions. I. Hydrated electron. NSRDS — NBS 43, 1973; NSRDS — NBS 43 Suppl., 1975. III. Hydroxel radical. NSRDS — NBS 59. 1977. Univ. Notre Dame.
- Пикаев А. К., Кабакчи С. А. Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды: Справочник. М.: Энергоиздат, 1982. 201 с.
- Benderskii V. A./J. Electroanal. Chem. 1977. V. 76. P. 327.
- Бендерский В. А., Кривенко А. Г.//Электрохимия. 1986. Т. 22. С. 735.
- Бендерский В. А., Величко Г. И., Кривенко А. Г., Яценко А. В.//VI Всесоюз. конф. по электрохимии: Тез. докл. М.: ВИНИТИ, 1982. Т. 3. С. 264.
- Konovalov V. V., Raitsimring A. M., Tsvetkov Yu. D., Benderskii V. A.//Chem. Phys. 1985. V. 93. P. 163.
- Бендерский В. А., Кривенко А. Г., Курмаз В. А., Симбирцева Г. В.//Электрохимия. 1986. Т. 22. С. 915.
- Ротенберг З. А.//Там же. 1984. Т. 20. С. 1830.
- Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Выш. шк., 1983. 400 с.
- Rotenberg Z. A., Gurevich Yu. Ya.//J. Electroanal. Chem. 1975. V. 66. P. 165.
- Ротенберг З. А., Трефц Я. Х.//Электрохимия. 1983. Т. 19. С. 1129.
- Rotenberg Z. A., Ruffman H. M.//Там же. 1983. Т. 19. С. 1349.
- Бендерский В. А., Кривенко А. Г., Пономарев Е. А.//Там же. 1989. Т. 25. С. 186.
- Бендерский В. А., Кривенко А. Г., Пономарев Е. А.//Там же. 1990 (в печати).
- Бендерский В. А., Кривенко А. Г., Курмаз В. А., Симбирцева Г. В.//Там же. 1986. Т. 22. С. 915.
- Бендерский В. А., Кривенко А. Г.//Там же. 1985. Т. 21. С. 1507.
- Gratzel M., Henglein A., Lilie J., Scheffler M.//Ber. Bunseng. Phys. Chem. 1972. B. 76. S. 67.
- Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иоффе З. А. Кинетика электродных процессов. М.: Изд-во МГУ, 1952. Гл. 3.
- Кришталь Л. И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1979. 223 с.
- Бендерский В. А., Овчинников А. А.//Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1980. Т. 1. С. 202.
- Pleskov Yu. V., Rotenberg Z. A., Eletschii V. V.//Discuss. Faraday Soc. 1974. V. 56. P. 52.
- Babenko S. D., Benderskii V. A., Krivenko A. G.//J. Electroanal. Chem. 1977. V. 84. P. 33.
- Parsons R., Pica G., Vennereland P.//Ibid. 1983. V. 146. P. 123.
- Presland G. A., Whitehouse D. R.//Ibid. 1986. V. 208. P. 219.
- Бабенко С. Д., Бендерский В. А., Кривенко А. Г., Овчинников А. А.//Докл. АН СССР. 1977. Т. 235. С. 835.
- Ovchinnikov A. A., Benderskii V. A., Babenko S. D., Krivenko A. G.//J. Electroanal. Chem. 1978. V. 91. P. 321.

36. Кривенко А. Г., Векин А. Б., Бендерский В. А.//Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 755.
37. Krishtalik L. I.//Adv. Electrochim. Electrochem. Eng. 1970. V. 7. P. 283.
38. Бендерский В. А., Величко Г. И.//Успехи химии. 1988. Т. 57. С. 1055.
39. Benderskii V. A., Krivenko A. G., Ovchinnikov A. A.//J. Electroanal. Chem. 1980. V. 111. P. 19.
40. Babenko S. D., Benderskii V. A., Krivenko A. G., Sorokin S. V.//Ibid. 1982. V. 140. P. 23.
41. Nurnberg H. W.//Fortsch. Chem. Fortsch. 1967. B. 8. S. 242.
42. Кришталик Л. И./Успехи химии. 1965. Т. 34. С. 1931.
43. Frumkin A. N.//Adv. Electrochim. Electrochem. Eng. 1961. V. 1. P. 65; 1963. V. 3. P. 287.
44. Бендерский В. А., Овчинников А. А.//Докл. АН СССР. 1978. Т. 243. С. 393.
45. Ovchinnikov A. A., Benderskii V. A.//J. Electroanal. Chem. 1979. V. 100. P. 563.
46. Benderskii V. A., Dakhnovskii Yu. I., Ovchinnikov A. A.//Ibid. 1983. V. 148. P. 161.
47. Marcus R. A.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1964. V. 15. P. 155.
48. Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М.//Электрохимия. М.: ВИНИТИ, 1969. С. 5. (Итоги науки и техники).
49. Russel R. I., Kovac N., Srimivasan S., Steinberg M.//J. Electrochim. Soc. 1977. V. 124. P. 1329.
50. Astmus K. D., Henglein A., Wigger A., Beck G.//Ber. Bunseng. Phys. Chem. 1966. B. 70. S. 756.
51. Henglein A.//Ibid. 1974. B. 78. S. 1078.
52. Gratzel M.//Ibid. 1976. B. 80. S. 547.
53. Schiffrin D. I.//Discuss. Faraday Soc. 1974. V. 56. P. 75.
54. Бендерский В. А., Кривенко А. Г.//Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. С. 1395.
55. Albery W. J.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1980. V. 31. P. 227.
56. Babenko S. D., Benderskii V. A., Krivenko A. G., Kurmaz V. A.//J. Electroanal. Chem. 1983. V. 159. P. 163.
57. Бабенко С. Д., Бендерский В. А., Кривенко А. Г., Курмаз В. А.//Электрохимия. 1983. Т. 19. С. 1502.
58. Buxton I. V., Sellers R. M.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1973. V. 1. P. 555.
59. Paik W., Andersen T., Eyring H.//Electrochim. acta. 1969. V. 14. P. 1217.
60. Бендерский В. А., Кривенко А. Г., Курмаз В. А.//Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 625.
61. Goddard I. D., Schaefer H. F.//J. Chern. Phys. 1979. V. 70. P. 5117.
62. Lucchese R. R., Schaefer H. F.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 298.
63. Kemper M. J. H., Van Dijk I. M. F., Buck H. M.//Ibid. 1978. V. 100. P. 7841.
64. Ротенберг З. А., Руфман Н. М.//Электрохимия. 1984. Т. 20. С. 771.
65. Бендерский В. А., Кривенко А. Г., Курмаз В. А.//Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. С. 898.
66. Бендерский В. А., Кривенко А. Г., Курмаз В. А.//Электрохимия. 1986. Т. 22. С. 644.
67. Clarke S., Harrison A.//J. Electroanal. Chem. 1972. V. 36. P. 109.
68. Valenta P.//Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1960. V. 25. P. 853.
69. Wolf S., Tel S. M., Czismadia I. G.//Can. J. Chem. 1973. V. 51. P. 2423.
70. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Таблицы принятых значений/Под ред. В. П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1979. Т. 4. 558 с.
71. Томилов А. П., Майрановский С. Г., Фиошин М. Я., Смирнов В. А.//Электрохимия органических соединений. М.: Химия, 1968. Гл. 6.
72. Hash N. S., Oldham K. B.//J. Electroanal. Chem. 1963. V. 6. P. 34.
73. Heaton R. C., Laitinen H. A.//Anal. Chem. 1974. V. 46. P. 547.
74. Butin K. P., Strelets V. V., Kashin A. N. et al.//J. Organometal. Chem. 1974. V. 64. P. 181.
75. Gratzel M., Bansal K. M., Henglein A.//Ber. Bunseng. Phys. Chem. 1973. B. 77. S. 11.
76. Бендерский В. А., Кривенко А. Г., Курмаз В. А.//Электрохимия. 1986. Т. 22. С. 644.
77. Brown O. R., Lister K.//Discuss. Faraday Soc. 1968. V. 45. P. 106.
78. Kita H., Katayama A.//Electrochim. acta. 1974. V. 19. P. 555.
79. Muller E.//Z. Elektrochem. 1927. B. 23. S. 253.
80. Mairanovskii S. G. Catalytic and kinetic waves. N. Y.: Plenum Press, 1968. Ch. 3.
81. Elving P. I.//Canad. J. Chem. 1977. V. 55. P. 3392.
82. Бендерский В. А., Кривенко А. Г., Симбирцева Г. В.//Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 748.
83. Ellison G. B., Engelking P. C., Lineberger W. C.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 2557.
84. Wolf S., Tel L. M., Czismadia I. G.//Can. J. Chem. 1973. V. 51. P. 2423.
85. Banion C. A. Nucleophilic substitution at saturated carbon atom. N. Y.: Elsevier Publ., 1963. Ch. 2, 3.
86. Крам Д. Основы химии карбанионов. М.: Мир, 1967. 300 с.
87. Streitwieser A., Hammes J. H.//Progr. Phys. Org. Chem. 1965. V. 3. P. 1.
88. Рейтов О. А., Белецкая И. П., Бутин К. П. СН-Кислоты. М.: Наука, 1980. 247 с.
89. Bartmess J. E., Scott I. A., McIver R. T.//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 6046.
90. Edgecombe K. E., Russel I. B.//Can. J. Chem. 1984. V. 62. P. 2887.
91. Abraham M. H., de Namor A. F. D.//J. Chem. Faraday Trans. I. 1978. V. 74. P. 2101.
92. Bockris J. O. M., Khan S. U. M. Quantum electrochemistry. N. Y.: Plenum Press, 1979. Ch. 6.
93. Bockris J. O. M., Khan S. U. M.//J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 2599.
94. Овчинников А. А., Овчинникова М. Я.//Журн. эксперим. и теорет. физики. 1969. Т. 56. С. 1278.

95. Пономарев Е. А., Кривенко А. Г., Бендерский В. А., Федорович Н. В //Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 867.
96. Пономарев Е. А., Кривенко А. Г., Бендерский В. А., Федорович Н. В //Там же. 1987. Т. 23. С. 1441.
97. Бендерский В. А., Кривенко А. Г., Пономарев Е. А //Там же. 1989. Т. 25. С. 178.
98. Бендерский В. А., Кривенко А. Г., Пономарев Е. А //Докл. АН СССР. 1989 (в печати).
99. Gratzel M., Taniguchi S., Henglein A.//Ber. Bunseng. Phys. Chem. 1970. B. 74. S. 1003.
100. Gratzel M., Henglein A., Taniguchi S.//Ber. Bunseng. Phys. Chem. 1970. B. 74. S. 292.
101. Федорович Н. В //Электрохимия. Т. 14. М.: ВИНИТИ, 1978. С. 5 (Итоги науки и техники).
102. Ehman D. L., Sawyer D. T.//J. Electroanal. Chem. 1968. V. 16. P. 541.
103. Addison C. C., Gamlen G. A., Thompson P.//J. Chem. Soc. 1952. P. 338.
104. Кварацхелия Р. К. Электрохимическое восстановление кислородсодержащих соединений азота. Тбилиси: Мецниереба, 1987. 106 с
105. Saito S., Takagi K.//J. Mol. Spectrosc. 1973. V. 47. P. 99.
106. Davies P. B., Dransfeld P., Temps F., Wagner H. G.//J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 3763.
107. Mishra S. P., Symons M. C. R.//J. Chem. Research. 1977. P. 2078.
108. Simic M., Noyon E.//J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 5982.
109. Замараев К. И., Хайдутдинов Р. Ф., Жданов В. П. Туннелирование электрона в химии. Новосибирск: Наука, 1985. 317 с.
110. Buxton G. V., Sellers R. M. Compilation of rate constants for the reactions of metal ions in unusual valency states. NSRDS — NBS 62, 1978.
111. Kelm M., Lilie J., Henglein A., Janata E.//J. Phys. Chem. 1974. V. 78. P. 882.
112. Baxendale I. H.//Z. Phys. Chem. 1964. B. 43. S. 161.
113. Concialini V., Tubertini O.//J. Electroanal. Chem. 1978. V. 88. P. 57.
114. Бендерский В. А., Кривенко А. Г., Федорович Н. В //Электрохимия. 1986. Т. 22. С. 728.
115. Benderskii V. A., Krivenko A. G., Fedorovich N. F.//J. Electroanal. Chem. 1988. V. 241. P. 247.
116. Krivis A. F., Supp G. R.//Analyt. Chem. 1968. V. 40. P. 2063.
117. Henglein A.//Radiat. Phys. Chem. 1980. V. 15. P. 151.
118. Damaskin B. B., Fedorovich N. V., Sarbash F. S.//J. Electroanal. Chem. 1982. V. 135. P. 181.
119. Goldanskii V. I., Benderskii V. A., Trachtenberg L. I.//Adv. Chem. Phys. 1989. V. 73. P. 349.

Институт энергетических проблем  
химической физики АН СССР, г. Москва