

## НЕОРГАНІЧНА І ФІЗИЧНА ХІМІЯ

*А.Г. Ахметшин, Б.Д. Грищук, О.П. Приймак\*,  
М.С. Зацерковений, А.Є. Демид\*, А.Г. Ахметшина\*\*  
Тернопільський національний педагогічний  
університет ім. Володимира Гнатюка  
\*Тернопільський державний медичний  
університет ім. І.Я. Горбачевського  
\*\*Тернопільський державний технічний  
університет ім. Івана Пулюя*

УДК 542.9

### **РОЛЬ ДИФУЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ ПРИ КОЛИВАННІ ПОТЕНЦІАЛУ МІДНОГО ЕЛЕКТРОДА В БРОМІДНОМУ ЕЛЕКТРОЛІТІ**

Контакт металічної міді з розчинами електролітів, які містять бромід-іони, - явище, яке часто зустрічається, тому процеси, що відбуваються на поверхні контакту, представляють не тільки теоретичний, але і практичний інтерес. Особливе значення при цьому мають виявлені нами в даній системі коливання електродного потенціалу [1,2]. Крім того, кінетика хвильових процесів, що спостерігаються при цьому, предмет особливої уваги вчених, що займаються синергетикою. Як і у всіх системах, де мають місце коливальні реакції, в даному випадку вивчення механізму процесів ускладнено вузькими межами умов, в яких коливання стають можливими. Мета даної роботи присвячена визначенню цих умов і поясненню причини коливання потенціалу.

Колівання потенціалу мідного електроду виявлені при зануренні мідного дроту в 0.1 М розчин  $\text{CuSO}_4$  на фоні 1М розчину  $\text{KBr}$ . Для проведення експерименту складався гальванічний елемент з названого мідного і хлорид-срібного електроду порівняння, зануреного в той же фоновий розчин. Зміна е.р.с. цього гальванічного елемента в часі фіксували за допомогою самопишучого потенціометра ЛКД-4-003. У зв'язку з тим, що коливання при використанні електроду із зачищеною поверхнею мідного дроту не спостерігалися, тому вивчення цього явища в даній роботі зосередили на підготовці поверхні електроду. Напрямки пошуку умов для отримання відтворюваних результатів обмежувалися процесами, які відбуваються на міді при її контакті з повітрям. До них відноситься утворення оксидів і основних карбонатів купрумів.

Формування оксидної плівки здійснювали, змінюючи температурний режим і час витримки мідного дроту в сухій повітряній атмосфері при заданій температурі. Для прискорення утворення плівки основного карбонату мідні електроди поміщали в сушильну шафу з вологим повітрям, насиченим вуглекислим газом. Таку атмосферу одержували шляхом термічного розкладання гідрокарбонату натрію і випаровуванням води, що поміщається в сушильну шафу.

Колівальні процеси спостерігалися тільки при роботі з електродами, на які була нанесена плівка основного карбонату. Для випробовуваних електродів були одержані різноманітні форми кривих зміни потенціалу з часом (рис. 1).

Хвильові коливання, що представлені на рис. 1а записані з використанням для реєстрації зміни потенціалу йонометра рН-150. На хвилях є видимими 5 практично прямолінійних ділянки, кожній з яких відповідає домінуюче проходження в приелектродному просторі того або іншого процесу. Хвилі наступних діаграм (рис. 1) записані на потенціометрі ЛКД-4 дозволяють аналізувати кінетику коливань в часі. З рис. 1б видно, що і в найпоширенішому випадку щодо стабільних коливань іноді спостерігається періодична зміна в часі їх частоти і амплітуди. Коліванню потенціалу майже завжди передує період накопичення (індукції), тривалість якого може бути різною. Закономірності між тривалістю періоду накопичення і яким-небудь експериментальним чинником не встановлено. Рідше коливання починаються з хвиль високої частоти і малої амплітуди, яка, проте, поступово збільшується одночасно із збільшенням довжини хвилі (рис. 1в), переходячи в режим «нормальних» коливань (амплітуда 0.270 В). Цей перехід може бути або непомітний, або стрибкоподібний, як на кривій рис. 1в. Припинення коливань буває або раптовим, або йому передує помітне поступове зменшення амплітуди. Дуже рідко після припинення первинних «нормальних» коливань, іноді через

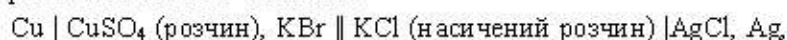
тривалий період часу (в представленому на рис. 1г випадку через 12 хвилин), виникають вторинні коливання, які сильно відрізняються амплітудою, і навіть формою.



Рис. 1. Коливання потенціалу мідного електроду в залежності від часу

Слід зазначити, що тут вивчалася невірноважена електродна система в статичних умовах без підтримки стаціонарного стану. Це вносило деякі полегшення у визначенні меж впливу того або іншого чинника на зміну потенціалу мідного електроду під час автоколивання. З другого боку за таких умов скорочується загальна тривалість коливальної реакції і відбувається її швидке загасання.

При коливанні е.р.с. гальванічного елемента



змінюється від 0.165 до 0.505 В. Тут приведені мінімальне нижнє і максимальне верхнє значення. Відхилення від них при зміні потенціалу під час коливання досягали 0.06-0.07 В, при середньому значенні амплітуди 0.27 В.

Найвірогідніше окисно-відновний процес, який може бути пов'язаний з коливаннями електродного потенціалу в даних умовах, це реакція



Якщо врахувати величини стандартних потенціалів систем [3]



то проходження цієї реакції неможливе. Проте необхідно відзначити, що без бромідів коливання в системі не відбуваються. Вони істотно впливають на редокс-потенціали цих систем, але напівреакції при цьому змінюються так:



внаслідок чого стає реальним процес



Особливий інтерес представляє кінетика дифузійних процесів. Коливання потенціалу пояснюються різкою зміною концентрацій йонів купруму (I) і (II) в приелектродному просторі в результаті протікання хімічної реакції (6), а також адсорбційних і дифузійних процесів. Ймовірно, реакція відбувається з помітною швидкістю тільки при певних співвідношеннях і величині концентрацій  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Br}^-$ . Припинення реакції пов'язано із зменшенням цих концентрацій, а, можливо, і повним зникненням названих йонів з поверхні електроду і з приелектродного простору. Це викликає дифузію відповідних йонів з глибини розчину до поверхні електроду. Швидкість дифузії і період

відновлення концентрацій реагуючих компонентів залежать від товщини дифузійного шару. Ця товщина збільшується в часі, оскільки в результаті реакції доколишні до поверхні шари збіднюються реагентами, тому градієнт концентрації і швидкість дифузії зменшуються. Тому в більшості випадків коливальний процес супроводжується поступовим збільшенням довжини хвилі. Періодична зміна довжини хвилі (рис. 1б), що спостерігається в окремих випадках, ймовірно пов'язана з флуктуаційними збуреннями в приелектродних шарах розчину. На початку запису мала товщина дифузійного шару іноді викликає появу коливань дуже високої частоти. Самописець не справляється з великою швидкістю зміни напрямку руху пера, унаслідок чого на діаграмі виникають неіснуючі хвилі з малою амплітудою (рис. 1в).

Окрім вже названих процесів дифузії реакційних мас з глибини розчину, які здійснюються періодично, після закінчення однієї з основних стадій утворення хвилі – окисно-відновної реакції, переміщення речовини відбувається і в протилежному напрямі. Бромід одновалентного купруму розчиняється при взаємодії з бромід-іонами з утворенням бромокупратів (I), що супроводжується їх переходом з поверхні електроду в приелектродний шар рідини і виникненням градієнта концентрації, що викликає дифузійний рух цих йонів в глибину розчину. Ці переміщення речовини повинні обов'язково викликати зміну електродного потенціалу, хоча у меншій мірі і з меншою швидкістю, ніж це відбувається при взаємодії йонів  $\text{Cu}^{2+}$  з металевим міддю на поверхні електроду у присутності бромідів. Логічно припустити, що дифузія бромідів із середини розчину передреє розчиненню  $\text{CuBr}$  завдяки комплексоутворенню. Тому перші порції поступаючих в результаті дифузії бромід-іонів не накопичуються у поверхні електроду, а вступають в хімічну реакцію. Дифузія бромокупратів (I) в середину розчину, що відбувається після цього, може по-різному впливати на рух йонів в протилежному напрямі. З одного боку протилежно направлена дифузія однієї меншою заряджених йонів може повністю або частково компенсувати виникаючий дисбаланс зарядів, і це підвищує швидкість переміщення аніонів. З другого боку дифузія йонів  $\text{Cu}^{2+}$  у напрямі поверхні електроду відбувається не тільки завдяки виникненню градієнту концентрації, але і градієнту потенціалу, причиною якому є той же дисбаланс зарядів, і тоді направлений рух бромокупратів (I) повинен знижувати швидкість дифузії двовалентного купруму. Двоступінчасте підвищення потенціалу електроду після різкого його падіння унаслідок окисно-відновного процесу, пояснюється, можливо, зміною швидкості дифузії катіонів  $\text{Cu}^{2+}$  завдяки названим причинам.

Роль адсорбції також значна у формуванні хвилі коливального процесу. Адсорбція бромідів на міді спостерігається навіть візуально, що впливає із зміни зовнішнього вигляду поверхні. Як було показано раніше [4], адсорбційний процес сприяє утворенню бромокупратів (II) на електродній поверхні, що, у свою чергу, сприяє протіканню твердофазної окисно-відновної реакції. Формування максимуму хвилі (рис. 1а), викликано адсорбцією бромідів та ліганд-індукованою адсорбцією бромокупратів (II).

Нескладно пояснити вплив концентрацій основних компонентів на виникнення і проходження коливального процесу. Концентрація йонів  $\text{Cu}^{2+}$  в досліджуваних розчинах складала 0.1 моль/л. Коливання потенціалу мідного електроду за допомогою тієї реєструючої апаратури, яку ми використовували, можна уловити тільки у вузькому інтервалі концентрацій цих йонів. Більш висока концентрація цих йонів вимагає створення і вищої концентрації бромідів для досягнення необхідного співвідношення редокс-потенціалів відповідних окисно-відновних систем. Висока концентрація цих йонів в розчині при проходженні твердофазної редокс-реакції зумовлює високий градієнт концентрацій і високу швидкість дифузії. Як ми вже бачили (рис. 1в), це приводить до збільшення частоти коливань, зменшення амплітуди коливання при автоматичному записі, і переходу коливального процесу в звичайну, що проходить з постійною швидкістю, реакцію, яка супроводжується розчиненням мідного електроду. Менші концентрації йонів двовалентної купруму приводять до зворотного ефекту, коли і градієнт концентрацій в дифузійному шарі і швидкість дифузії йонів стають дуже малими, а період коливання дуже великим, що знову-таки утрудняє нагляд за процесом або робить його неможливим. Є ще одна дуже важлива умова, що обмежує область концентрацій бромідів, в якій коливальний процес стає можливим. Ця концентрація повинна бути вищою за мінімальне значення, при якому реальний потенціал системи (4) стає вище ніж реальний потенціал системи (5), інакше окисно-відновна реакція (6) просто неможлива. З другого боку, вона не повинна бути дуже великою, оскільки в цьому випадку швидкість дифузійного процесу унеможливіє коливання концентрації у поверхні електроду і його потенціал не змінюється.

З того, що було сказано, можна запропонувати схеми гіпотетичних процесів, що викликають коливання потенціалу мідного електрода. Реальність більшості з них сумніву не викликає.

$Br^- \rightarrow Br^{\cdot}$	адсорбція
$(CuOH)_2CO_3 + 2Br^- = Cu_2Br_2CO_3 + 2OH^-$	гетерогенна реакція
$Cu_2Br_2CO_3 + Cu + 2Br^- = 2CuBr_2^- + CuCO_3$	гетерогенна реакція
$CuBr_2^- \rightarrow CuBr_2^{\cdot}$	десорбція
$CuBr_2^{\cdot} \rightarrow CuBr_2^-$	дифузія
$Br^- \rightarrow Br^{\cdot}$	дифузія
$CuBr^+ \rightarrow CuBr^{\cdot}$	дифузія
$CuBr + Br^- = CuBr_2^-$	комплексоутворення
$CuBr^+ + Br^- \leftrightarrow CuBr_2^-$	комплексоутворення
$CuBr_2 + Br^- \leftrightarrow CuBr_3^-$	комплексоутворення
$CuBr_3^- + Br^- \leftrightarrow CuBr_4^{2-}$	комплексоутворення
$Cu^{2+} + Cu + 2Br^- = 2CuBr$	гетерогенна реакція
$CuBr^+ + Cu + Br^- \leftrightarrow 2CuBr$	гетерогенна реакція
$CuBr_2 + Cu \leftrightarrow 2CuBr$	гетерогенна реакція
$CuBr_3^- + Cu \leftrightarrow CuBr + CuBr_2^-$	гетерогенна реакція
$CuBr_4^{2-} + Cu \leftrightarrow 2CuBr_2^-$	гетерогенна реакція
$CuBr_4^{2-} + CuCO_3 \rightarrow Cu_2Br_2CO_3 + 2Br^-$	гетерогенна реакція
$2OH^- + CuCO_3 \rightarrow (CuOH)_2CO_3$	гетерогенна реакція

В цій схемі звичайним шрифтом вказані формули речовин, що знаходяться в середині розчину, курсивом – речовини в адсорбційному шарі, напівжирним шрифтом – речовини дифузійного шару і підкреслені формули речовин, що безпосередньо знаходяться на електродній поверхні.

Роль карбонату і гідроксокарбонату купруму ще належить довести. Можливо, що вплив цих речовин обмежується створенням відповідної структури поверхні. Інші представлені на схемах процеси можливо відрізняються ступенем участі в формуванні хвилі коливальної реакції.

## РЕЗЮМЕ

Вивчені коливальні процеси при роботі мідного електрода в розчині солі купруму на фоні броміду калію. Показана залежність проходження цих процесів від способу обробки поверхні електрода і складу розчину електроліту. Виявлені різні форми коливань електродного потенціалу. Запропоновано пояснення цих процесів.

## РЕЗЮМЕ

Изучены колебательные процессы при работе медного электрода в растворе соли меди на фоне бромиды калия. Показана зависимость прохождения этих процессов от способа обработки поверхности электрода и состава раствора электролита. Выявлены различные формы колебаний електродного потенціала. Предложено объяснение наблюдаемых явлений.

## SUMMARY

Swaying processes during work of copper electrode in solution of salt of copper on a background the potassium bromide are trained. Dependence of passing of these processes on the method of treatment of electrode surface and composition of solution of electrolyte is shown. Different forms of vibrations of electrode potential are exposed. Explanation of the phenomena looked after is offered.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Ахметшин А., Приймак О. Коливальна реакція в системі Cu-KBr // Матеріали VII наукової конференції Тернопільського державного технічного університету ім. Івана Пулюя. Тернопіль, 2003.-С.158.
2. Зацерковний М., Приймак О., Ахметшин А. Проблеми дослідження коливального процесу в електродній системі Cu-KBr // Матеріали VIII наукової конференції Тернопільського державного технічного університету ім. Івана Пулюя. Тернопіль, 2004.-С.121.
3. Добош Д. Электрохимические константы. - М.: Мир, 1980.-240 с.
4. Ахметшин А.Г., Крыськив О.С., Жиляк И.Д. Влияние лиганд-индуцированной адсорбции на поведение системы  $Cu^{2+}-Cu^+-Br^-$  при анодно-катодной поляризации графитового электрода // Вопр. химии и хим. технологии.-1999.-№ 1.-С. 18-20.

Поступило до Редакції 19.12.2005 р.