

УДК 544.6

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА СИСТЕМЫ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ КИСЛОГО ВОДНОГО РАСТВОРА ХЛОРИДА<sup>1</sup>

© 2022 г. П. А. Задер<sup>a, \*</sup>, Д. В. Конев<sup>a, b</sup>, Дж. Гун<sup>c</sup>, О. Лев<sup>c</sup>, М. А. Воротынец<sup>a, \*\*</sup><sup>a</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия<sup>b</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия<sup>c</sup>Еврейский Университет Иерусалима, Иерусалим, Израиль

\*e-mail: paul.zadyor@gmail.com

\*\*e-mail: mivo2010@yandex.com

Поступила в редакцию 16.02.2022 г.

После доработки 25.03.2022 г.

Принята к публикации 30.03.2022 г.

Выполнен расчет изменения потенциала индикаторного электрода (при нулевой величине тока)  $E$  и (квази)равновесного состава водного раствора в анодной камере модельного электролизера, исходно содержавшего хлорид-анионы 0.5 М концентрации. Предполагается, что при изменении потенциала  $E$  остаются неизменными рН раствора (рН 0) и суммарное количество атомов Cl во всех его соединениях (вместе с газовой фазой над ним):  $c_{\text{tot}} = 0.5$  М. Теоретический анализ проведен для пяти различных гипотез относительно возможной глубины окислительного электролиза хлорида и природы протекающих процессов: (а) не происходит образования соединений хлора со степенями окисления выше +1, т.е. электролиз приводит лишь к образованию молекулярного хлора как в растворенном состоянии  $\text{Cl}_2$ , так и в газовом пространстве над раствором  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$ , аниона трихлорида  $\text{Cl}_3^-$ , а также  $\text{HClO}$  и  $\text{ClO}^-$  в растворе (помимо сохранившегося количества  $\text{Cl}^-$ ); (б) помимо указанных для случая (а) соединений происходит образование соединений хлора в растворе в степени окисления +3, т.е.  $\text{HClO}_2$  и  $\text{ClO}_2^-$ ; (в) помимо указанных для случая (б) соединений происходит образование соединений хлора в степени окисления +4, т.е.  $\text{ClO}_2$  в растворенной форме и  $\text{ClO}_2^{\text{gas}}$  в газовой фазе; (г) процесс проходит с образованием как хлорат-иона ( $\text{ClO}_3^-$ ), так и указанных выше для случая (в) соединений хлора с более низкими степенями окисления в растворе ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}_3^-$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_2$  и  $\text{ClO}_2^{\text{gas}}$ ); (д) помимо компонентов, указанных для варианта (г), учитывается также возможность образования перхлорат-аниона ( $\text{ClO}_4^-$ ). Все электрохимические и химические реакции с участием хлорсодержащих частиц, учтенных в рамках каждого из вариантов (а), (б), (в), (г) или (д), предполагаются находящимися в (квази)равновесном состоянии. Проанализированы предсказания для всех этих 5 гипотез относительно соотношения между редокс-зарядом системы  $Q$  (или средней степенью окисления атомов хлора  $x$ ) и потенциалом индикаторного электрода  $E$ , а также зависимость состава системы (концентраций всех соединений) как от  $x$ , так и от  $E$ . Предложены способы экспериментального определения варианта эволюции состава Cl-содержащего анолита в ходе электролиза.

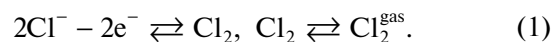
**Ключевые слова:** электроокисление хлорид-аниона, равновесный состав, трихлорид-анион, молекулярные хлор и диоксид хлора в растворенной и газовой формах,  $\text{HClO}$ ,  $\text{HClO}_2$ , анионы  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  и  $\text{ClO}_4^-$ , квазиравновесный состав

DOI: 10.31857/S0424857022100127

### ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическое окисление хлорид-иона,  $\text{Cl}^-$ , в водных растворах активно исследовалось, прежде всего, в связи с промышленным произ-

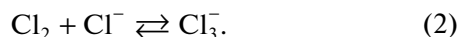
водством  $\text{Cl}_2$  и NaOH посредством электролиза раствора NaCl, где происходит анодный процесс с образованием молекулярного хлора как в растворенном состоянии  $\text{Cl}_2$ , так и в газовой фазе над раствором  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$  [1, 2]:



<sup>1</sup> Статья подготовлена для специального выпуска журнала, посвященного памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021).

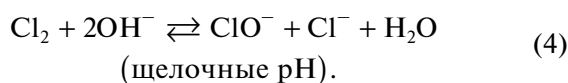
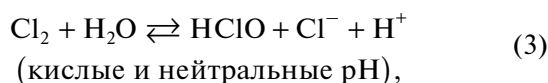
Для упрощения записи все компоненты системы, находящиеся внутри водной фазы (в частности,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Cl}_2$  в схеме (1)), а также их концентрации и активности указываются везде *без верхнего индекса* “aq”, тогда как компоненты в газовой фазе отмечаются верхним индексом “gas”.

При высоких концентрациях исходного раствора хлорида увеличивается число возможных продуктов этого процесса за счет образования соединений с промежуточными степенями окисления, главным образом трихлорид-аниона  $\text{Cl}_3^-$  [3]:

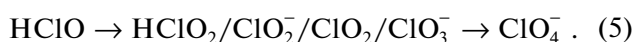


Показана также возможность электрохимического окисления хлорида до более высоких степеней окисления, в частности до хлорат-аниона  $\text{ClO}_3^-$  [4–9]. При специальных условиях и при значительном перенапряжении хлорат-анион может быть окислен до перхлората ( $\text{ClO}_4^-$ ) [4, 5].

Из общих принципов электрохимии можно ожидать, что *электродный* процесс с одновременным переносом нескольких электронов, который при этом сопровождается разрывом и образованием прочных химических связей  $\text{Cl}-\text{O}$ , вряд ли может протекать с заметной скоростью. Поэтому образование соединений хлора с положительными степенями окисления должно быть связано с реакцией диспропорционирования/гидролиза молекулярного хлора, схема которой зависит от pH раствора [4, 5, 10]:



В свою очередь соединения со степенью окисления +1 могут вступать в серию стадий диспропорционирования с образованием соединений с более высокими степенями окисления (см. ниже) вплоть до накопления более устойчивых веществ – соединений  $\text{Cl}(+3)$ , диоксида хлора  $\text{ClO}_2$  и хлоратов, а затем и перхлоратов [4, 5, 9]:



При написании этих реакционных схем здесь и ниже принято во внимание, что  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_3$  и  $\text{HClO}_4$  являются сильными кислотами, т.е. практически полностью диссоциируют, а анионы  $\text{Cl}_3^-$  не протонируются – по крайней мере при  $\text{pH} \geq 0$  [4, 5, 11].

Закономерности процесса трансформации соединений с положительными степенями окисления хлора сложным образом зависят как от параметров электрохимического процесса (выбор его

режима, величины потенциала или тока), так и от устройства ячейки (в частности, от использованного материала электрода и разделительной мембраны). Как видно из уравнений (2)–(5), сильное влияние должен оказывать состав раствора, в частности его pH и концентрация хлорид-аниона до начала электролиза. В результате пропускание положительного заряда через границу электрод/раствор хлорида сопровождается многоступенчатой эволюцией состава хлорсодержащих соединений, которая определяется как термодинамическими факторами, так и скоростями проходящих процессов, а также указанными параметрами системы. Кроме того, процесс электроокисления часто проходит выше потенциала выделения кислорода для данного pH, что приводит к наложению этого побочного процесса [9, 12, 13].

Поэтому из общих соображений невозможно достоверно предсказывать, какие из ожидаемых процессов при изучаемых экспериментальных условиях будут протекать достаточно быстро (на масштабе времени электролиза), т.е. будут находиться в своем квазиравновесном состоянии, а какие практически не будут проходить вообще, поскольку детальная информация о механизмах проходящих процессов и об их константах скоростей в настоящее время отсутствует.

В то же время имеется надежная информация о равновесных параметрах химических и электрохимических преобразований между всеми стабильными хлорсодержащими соединениями в растворе и в газовой фазе над ним ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}_3^-$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{ClO}_2^{\text{gas}}$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) – об их константах равновесия или их стандартных потенциалах [3, 4, 14, 15], которая приведена в Приложении А.

Из литературных данных по кинетике и механизмам реакций хлорсодержащих соединений с положительными степенями окисления можно отметить процессы:

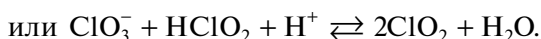
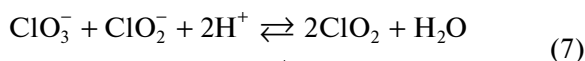
– В ряде работ [5, 16–21] исследовалась реакция в объеме раствора:



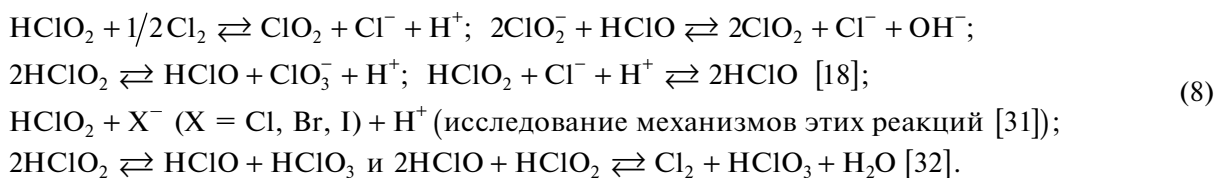
которая приводит к образованию двух соединений хлора, которые способны к быстрому восстановлению на электроде, что может приводить к редокс-медиаторному восстановлению хлорат-аниона. Предполагается, что процесс (6) проходит через образование промежуточного соединения ( $\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_3$  и/или  $\text{Cl}_2\text{O}_2$ ), в котором два атома хлора находятся в неэквивалентных положениях: один из них переходит между  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Cl}_2$ , а второй – между  $\text{ClO}_3^-$  и  $\text{ClO}_2$ . На основании опытов с изотопами хлора [18] и спектроскопических данных об эволюции концентрации растворенного  $\text{ClO}_2$  [20]

предложен детальный механизм этого процесса и оценены константы скоростей отдельных этапов. Было также установлено, что в зависимости от условий реакция между хлорат- и хлорид-анионами может приводить в основном к  $\text{Cl}_2$  [5].

– В связи с практическим использованием диоксида хлора (прежде всего, в качестве отбеливателя) изучались реакции его получения из хлората как по реакции (6) [5], так и посредством реакции между хлорат-анионом и  $\text{ClO}_2^-$  или  $\text{HClO}_2$  (в зависимости от pH раствора):



Равновесие этого процесса существенно зависит от pH раствора, смещаясь влево при  $\text{pH} > 1.2$  и вправо в сильноокислых растворах [18]. Поэтому



Ввиду указанной выше неопределенности относительно скоростей установления этих равновесий в книге Пурбэ [4] были рассмотрены *несколько* вариантов “равновесных диаграмм” с учетом всех указанных выше соединений хлора; учитывались также соединения  $\text{HCl}^{\text{gas}}$  и  $\text{Cl}_2\text{O}^{\text{gas}}$  в газовой фазе; напротив, *не учитывались*  $\text{Cl}_3^-$  и  $\text{ClO}_2$  внутри раствора. При всех этих расчетах для каждого значения pH раствора и потенциала  $E$  находился *растворенный* компонент, имеющий наибольшую концентрацию. Кроме того, показаны границы областей, где достаточно велико парциальное давление какого-либо компонента в газовой фазе (прежде всего,  $\text{Cl}_2$  и  $\text{HCl}$ ).

Расчет диаграмм для указанных соединений хлора в книге Пурбэ [4] был проведен, прежде всего, в рамках стандартного *термодинамического* подхода, когда *все* химические и электрохимические реакции между ними считаются находящимися в равновесном состоянии, так что выполняются термодинамические соотношения между концентрациями входящих в них соединений. В этом случае диаграмма Пурбэ (рис. 1 раздела 20.2 книги [4]) показывает доминирование при почти всех значениях pH и потенциала  $E$  только одного из двух компонентов в фазе раствора – ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{ClO}_4^-$ . Граница между их областями доминирования дается прямой линией по уравнению Нернста для этих компонентов:  $E = 1.389 - 2.3 (RT/F) \text{pH}$  (здесь, как и во всей статье, указаны величины

одним из способов его реализации является электровосстановление  $\text{ClO}_3^-$  на каталитически активном электроде (оксиды благородных металлов) до  $\text{ClO}_2^-$  с последующей реакцией (7) [22–24]. Альтернативный вариант основан на автокаталитическом механизме процесса при высоких концентрациях кислоты, сочетающим электровосстановление  $\text{ClO}_2$  на электроде до кислоты  $\text{HClO}_2$  [25–28], которая в этих условиях сравнительно быстро реагирует с  $\text{ClO}_3^-$  по схеме (7), так что при каждом цикле количество  $\text{ClO}_2$  увеличивается за счет трансформации хлората [27, 29, 30].

– Другие химические реакции с участием соединений  $\text{Cl}(+3)$ , т.е.  $\text{HClO}_2$  или  $\text{ClO}_2^-$  в зависимости от pH:

потенциалов в вольтах относительно с. в. э). Для очень кислых растворов ( $\text{pH} < 0$ ) имеется небольшая область потенциалов ниже этой прямой, где при  $E > 1.395$  основным компонентом становится растворенный молекулярный хлор  $\text{Cl}_2$ . На диаграмме показаны также области, где становятся значительными парциальные давления  $\text{HCl}^{\text{gas}}$  и  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$  в газовой фазе над раствором.

Принципиальным недостатком такой “термодинамической диаграммы” является ее неприменимость для описания эволюции *реального* состава даже при сравнительно медленном изменении потенциала электрода, например, в ходе электролиза раствора. В частности, как растворы каждого из этих соединений – хлорида или перхлората, так и их смеси в любом соотношении не претерпевают превращений на электроде в широком интервале потенциалов, так что их широко используют как *фоновые* электролиты. Аналогичную инертность перхлорат демонстрирует и в сочетании с другими хлорсодержащими соединениями. Поэтому в книге Пурбэ [4] рассматривается “квазиравновесная диаграмма” (рис. 2а [4]), при расчете которой рассматривается тот же набор хлорсодержащих соединений, *кроме перхлорат-аниона*. В этом случае основными компонентами на диаграмме становятся в основном растворенные  $\text{Cl}^-$  и  $\text{ClO}_3^-$ , а область доминирования растворенного  $\text{Cl}_2$  в области низких pH раствора немного расширяется почти до значения pH 1. На диа-

грамме показаны также области, где становятся заметными или даже высокими парциальные давления  $\text{HCl}^{\text{gas}}$ ,  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$  и  $\text{ClO}_2^{\text{gas}}$ .

Хлорат-анион  $\text{ClO}_3^-$  является более реакционноспособным соединением по сравнению с перхлоратом, например проводились измерения скорости его реакции (6) с хлорид-анионом  $\text{Cl}^-$  [16, 18–21], а также реакции (7) с  $\text{HClO}_2/\text{ClO}_2^-$  [18] при различных рН и составах раствора. Однако в большинстве случаев скорости этих реакций сравнительно малы, тогда как преобразования кислородных соединений хлора с более низкими степенями окисления происходят гораздо быстрее.

Поэтому в книге Пурбэ [4] построены еще две “квазиравновесные диаграммы”. На рис. 2б [4] исследованы равновесия между соединениями  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{HClO}_2$  и  $\text{ClO}_2^-$  в растворе, а также парциальные давления  $\text{HCl}^{\text{gas}}$  и  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$  в газовой фазе над раствором. При таком подходе в большинстве областей на диаграмме доминирует либо  $\text{Cl}^-$ , либо соединения  $\text{Cl}(+3)$ :  $\text{HClO}_2/\text{ClO}_2^-$ , где граница между областями этих соединений представляет вертикальную линию при рН 1.96, соответствующую  $pK_a$  этой кислоты. Область доминирования растворенного хлора  $\text{Cl}_2$  треугольной формы при низких рН еще более расширена по сравнению с предыдущими диаграммами, из-за сдвига вверх границы областей  $\text{Cl}^-$  и  $\text{HClO}_2/\text{ClO}_2^-$ . Кроме того, в этом же интервале рН появляется очень узкая область доминирования соединения  $\text{Cl}(+1)$  ( $\text{HClO}$ ). Расширены и области со значительными парциальными давлениями  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$  в газовой фазе.

Обратим внимание на то, что возможный вклад *растворенного* диоксида хлора  $\text{ClO}_2$  в балансовое соотношение *не учитывается* ни в одной из диаграмм в книге Пурбэ [4]. Как показано ниже, его присутствие не влияет на вид диаграмм при наличии перхлората и/или хлората. В то же время, как будет видно из результатов нашего исследования (см. ниже), учет этого вклада кардинально меняет диаграмму в отсутствие  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{ClO}_3^-$  по сравнению с рис. 2б [4].

Наконец, на рис. 2с [4] показана диаграмма для равновесий между растворенными соединениями со степенями окисления от  $-1$  до  $+1$  ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$ ), а также парциальные давления  $\text{HCl}^{\text{gas}}$ ,  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$  и  $\text{Cl}_2\text{O}^{\text{gas}}$  в газовой фазе над раствором. Аналогично предыдущему случаю, в большинстве областей на диаграмме доминирует либо  $\text{Cl}^-$ , либо соединения  $\text{Cl}(+1)$ , где граница между областями  $\text{HClO}$  и  $\text{ClO}^-$  представляет вертикальную линию при рН 7.49, соответствующую  $pK_a$

этой более слабой кислоты. Область доминирования растворенного хлора  $\text{Cl}_2$  треугольной формы при низких рН дополнительно слегка расширена по сравнению с предыдущей диаграммой из-за небольшого сдвига вверх границы областей  $\text{Cl}^-$  и  $\text{HClO}$ . Парциальные давления  $\text{HCl}^{\text{gas}}$  и  $\text{Cl}_2\text{O}^{\text{gas}}$  в газовой фазе остаются низкими, тогда как давление  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$  может превышать 1 атм. в соответствующем интервале потенциалов (выше 1.395 В) при достаточно низких рН (ниже 4).

Следует отметить, что все эти диаграммы дают *неполную* информацию о составе раствора, указывая для каждой точки на плоскости рН,  $E$  только соединение хлора с *наибольшей концентрацией* (или два таких соединения, если их концентрации равны). В то же время бывает важна и информация о концентрациях *неосновных* компонентов системы, например, из-за их каталитической роли при прохождении химических процессов, изменяющих состав раствора, в частности соединений хлора с промежуточными степенями окисления от 0 до  $+4$  [18, 20, 25–28, 31]. В качестве примера можно указать реакцию восстановления хлоратов посредством редокс-медиаторного механизма с участием указанных соединений хлора в связи с перспективами ее использования в качестве катодного процесса проточных редокс-батарей с высокой плотностью энергии [33, 34].

Целью данной работы является анализ эволюции концентраций всех хлорсодержащих компонентов системы  $c_i$ , а также редокс-заряда системы  $Q_{\text{redox}}$  и средней степени окисления атомов хлора  $x$  в зависимости от потенциала индикаторного электрода  $E$  при фиксированном рН раствора. Ввиду последующих приложений этих результатов применительно к процессам окислительного электролиза раствора хлорида и электровосстановления хлорат-аниона в кислых водных растворах расчет проведен при рН 0.

По указанным выше соображениям представляет интерес провести по аналогии с диаграммами, имеющимися в книге [4], такой анализ для процесса электролиза хлорида в рамках нескольких альтернативных гипотез относительно скоростей взаимных преобразований хлорсодержащих соединений:

(а) не происходит образования соединений хлора со степенями окисления выше  $+1$ , т.е. электролиз  $\text{Cl}^-$  приводит лишь к образованию молекулярного хлора как в растворенном состоянии  $\text{Cl}_2$ , так и в газовом пространстве над раствором  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$ , аниона трихлорида  $\text{Cl}_3^-$ , а также растворенных  $\text{HClO}$  и  $\text{ClO}^-$ ;

(б) помимо указанных в случае (а) соединений хлора в сте-

**Таблица 1.** Список Cl-содержащих компонентов системы  $A_i$ , которые могут присутствовать в системе в ходе электроокисления хлорид-аниона при сценарии (д), и величин их параметров  $n_i$  и  $x_i$ 

$i$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$A_i$	$\text{Cl}^-$	$\text{Cl}_3^-$	$\text{Cl}_2$	$\text{Cl}_2^{\text{gas}}$	$\text{HClO}$	$\text{ClO}^-$	$\text{HClO}_2$	$\text{ClO}_2^-$	$\text{ClO}_2$	$\text{ClO}_2^{\text{gas}}$	$\text{ClO}_3^-$	$\text{ClO}_4^-$
$n_i^a$	1	3	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1
$x_i^b$	-1	-1	0	0	+1	+1	+3	+3	+4	+4	+5	+7

<sup>a</sup>  $n_i$  – число атомов Cl в компоненте  $A_i$  типа  $i$ .

<sup>b</sup>  $x_i$  – суммарная степень окисления атомов Cl в компоненте  $A_i$  типа  $i$ .

пени окисления +3, т.е. растворенных  $\text{HClO}_2$  и  $\text{ClO}_2^-$ ;

(в) помимо указанных в случаях (а) и (б) соединений происходит образование соединений хлора в степени окисления +4, т.е.  $\text{ClO}_2$  в растворенной форме, а также  $\text{ClO}_2^{\text{gas}}$  в газовой фазе;

(г) процесс электролиза  $\text{Cl}^-$  проходит с образованием как хлорат-иона ( $\text{ClO}_3^-$ ), так и указанных выше для случаев (а)–(в) соединений хлора с более низкими степенями окисления в растворе ( $\text{Cl}_3^-$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_2$  и  $\text{ClO}_2^{\text{gas}}$ );

(д) полный термодинамический анализ, при котором все возможные растворенные и газообразные соединения хлора считаются находящимися в равновесии между собой посредством химических и/или электрохимических процессов. В этом случае помимо компонентов, указанных в предыдущих пунктах, учитывается также возможность образования перхлорат-аниона  $\text{ClO}_4^-$ .

Не будут приниматься в расчет  $\text{HCl}^{\text{gas}}$  и  $\text{Cl}_2\text{O}^{\text{gas}}$  в газовой фазе, поскольку их парциальные давления в равновесии с раствором низкие, так что количество атомов хлора в этих компонентах системы практически не влияет на балансовое соотношение, а их давления можно вычислить *a posteriori* с помощью равновесных соотношений с соответствующими соединениями в растворе.

Подобный подход ранее был использован для расчета концентраций бромсодержащих соединений при различных рН раствора [35–38] в связи с использованием броматов в качестве окислителя для водородно-броматных [34, 39–42] и цинкброматных [43] источников тока. Было продемонстрировано, что предсказания для эволюции состава раствора кардинально изменяются в зависимости от выбранного варианта расчета, что и следует ожидать на основе анализа диаграмм Пурбэ в книге [4], см. выше.

## МЕТОД РАСЧЕТА ХАРАКТЕРИСТИК СИСТЕМЫ

Используемый метод представляет развитие подхода статей [36–38] по расчету эволюции равновесных характеристик системы (потенциала  $E$  и состава раствора анолита, т.е. количеств каждого из хлорсодержащих соединений  $N_i$ ), которая первоначально представляет раствор хлорида известной концентрации  $c_{\text{tot}} = N_{\text{tot}}/V^{\text{sol}}$  ( $V^{\text{sol}}$  – объем раствора). До, во время и после пропускания заряда электролиза  $Q_{\text{elchem}}$  раствор имеет фиксированный рН за счет буфера, не участвующего в редокс-процессах. Пренебрегается изменением объема раствора  $V^{\text{sol}}$  в ходе электролиза.

По аналогии с работами [36–38] предполагается, что хлорсодержащие соединения не пересекают границ анодной камеры электролизера (т.е., исключаются, в частности, их потери за счет переноса через сепаратор). В этом случае суммарное количество молей атомов Cl во всех компонентах системы ( $N_{\text{tot}}$ ), включая молекулы хлора и диоксида хлора в газовой фазе над раствором  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$  и  $\text{ClO}_2^{\text{gas}}$ , не изменяется в ходе электролиза и, следовательно, равно числу молей ионов  $\text{Cl}^-$  в начальном растворе, т.е. известно.

При анализе в рамках варианта (д) принимается в расчет максимальное число (12) хлорсодержащих соединений со степенями окисления от -1 до +7 (табл. 1). Для каждого из них в таблице указано число атомов хлора  $n_i$  в этом соединении. Для этих соединений даются также величины параметра  $x_i$ , названного [36] *суммарной степенью окисления* атомов Cl в соединении типа  $i$ . Его величина определяется как число электронов, которое надо забрать у нужного числа (одного или нескольких) нейтральных атомов Cl(0), чтобы получить соединение  $A_i$  типа  $i$ : по реакции  $n_i \text{Cl}(0) - x_i e^- \rightarrow A_i$ , например  $n_{\text{ClO}_3^-} = 1$ ,  $x_{\text{ClO}_3^-} = +5$ , или  $n_{\text{Cl}_3^-} = 3$ ,  $x_{\text{Cl}_3^-} = -1$ , или  $n_{\text{Cl}_2} = 2$ ,  $x_{\text{Cl}_2} = 0$  (см. табл. 1) ввиду превращений:  $\text{Cl}(0) - 5 e^- \rightarrow \text{ClO}_3^-$ ,  $3 \text{Cl}(0) + e^- \rightarrow \text{Cl}_3^-$ ,  $2 \text{Cl}(0) + 0 e^- \rightarrow \text{Cl}_2$ .

По сравнению с набором соединений хлора, который рассматривался в книге [4], включены дополнительно соединения  $\text{Cl}_3^-$  и  $\text{ClO}_2$  в растворенном состоянии. Вклад первого из них быстро возрастает с увеличением суммарной концентрации атомов хлора в системе  $c_{\text{tot}}$  и становится существенным при концентрациях порядка 1 М. Второй компонент ( $\text{ClO}_2$ ) становится *доминирующим* вкладом в суммарную концентрацию  $c_{\text{tot}}$  при высоких степенях окисления в отсутствие хлорат- и перхлорат-анионов и полностью меняет эволюцию системы, а также ее диаграмму Пурбэ для варианта (в), см. ниже. Напротив, исключены из рассмотрения соединения  $\text{HCl}^{\text{gas}}$  и  $\text{Cl}_2\text{O}^{\text{gas}}$  в газовой фазе из-за больших величин констант Генри для их равновесий с растворенными соединениями хлора, вследствие чего их вклады в баланс атомов хлора пренебрежимо малы.

Тогда суммарное число молей атомов Cl в системе  $N_{\text{tot}}$  и ее суммарный редокс-заряд  $Q$  удовлетворяют балансовым условиям:

$$N_{\text{tot}} = \sum n_i N_i, \quad (9)$$

$$Q = F \sum x_i N_i, \quad (10)$$

где суммирование проводится по всем соединениям табл. 1,  $N_i$  – число молей соединения  $A_i$  типа  $i$ , величины параметров  $n_i$  и  $x_i$  даны в таблице,  $F$  – постоянная Фарадея.

Предполагается известным заряд  $Q_{\text{elchem}}$ , затраченный на изменение степени окисления атомов Cl внутри всех хлорсодержащих компонентов системы от начала электролиза до какого-либо его момента  $t$ . Это означает, что либо выход по току соответствующих электрохимических этапов равен 100% (тогда  $Q_{\text{elchem}}$  совпадает с зарядом электролиза до этого момента), либо (если он ниже 100%) выход по току указанного процесса известен, так что заряд  $Q_{\text{elchem}}$  может быть вычислен по известному заряду электролиза.

Изменение суммарного редокс-заряда системы от его начального значения  $Q_{\text{ini}}$  до его значения  $Q$  в момент времени  $t$  за счет изменения степени окисления атомов Cl в хлорсодержащих соединениях непосредственно связано с пропусканьем указанного заряда  $Q_{\text{elchem}}$ :

$$Q = Q_{\text{ini}} + Q_{\text{elchem}}, \quad (11)$$

где  $Q_{\text{ini}} = -FN_{\text{tot}}$ , поскольку  $\text{Cl}^-$  был единственным хлорсодержащим соединением в начальном состоянии.

Таким образом, величина суммарного редокс-заряда системы  $Q$  может быть найдена из измерений  $Q_{\text{elchem}}$  в любой момент времени электролиза.

Вместо суммарного редокс-заряда системы  $Q$  для графических иллюстраций ниже использует-

ся соответствующая удельная характеристика – *средняя степень окисления*  $x$  в этом состоянии системы:

$$x = Q/FN_{\text{tot}} = \sum x_i N_i / \sum n_i N_i. \quad (12)$$

Согласно уравнению (11), величина  $x$  равна  $x_{\text{ini}} = -1$  в начальном состоянии системы, а ее значения в последующие моменты электролиза  $x$  ( $x > -1$ ) известны.

Активности всех Cl-содержащих компонентов системы внутри раствора ( $1 \leq i \leq 3, 5 \leq i \leq 9, 11 \leq i \leq 12$ ) связаны:

– уравнениями Нернста с потенциалом индикаторного электрода, см. формулы (A1), (A2), (A4), (A7), (A8), (A10), (A11);

– уравнениями кислотно-основного равновесия (A5), (A6);

– условиями равновесия между молекулярным хлором и диоксидом хлора в растворе и газовой фазе над ним (A3), (A9) Приложения А.

Причем известны величины как соответствующих стандартных потенциалов  $E_i^\circ$ , так и констант равновесия  $K_i$ .

Для разбавленных растворов активности компонентов в растворе и в газовой фазе могут быть заменены их концентрациями. При более высоких концентрациях для них справедливы те же соотношения (A1)–(A11) с “исправленными”

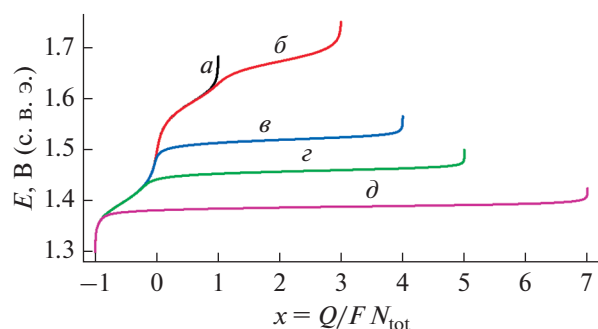
значениями  $E_i^\circ$  и  $K_i$  за счет коэффициентов активности, см. обсуждение этого вопроса в [36].

Условия термодинамических равновесий (см. соотношения (A1)–(A11) в Приложении А с учетом замены в них активностей компонентов их концентрациями) содержат не количества веществ  $N_i$ , а в основном их концентрации  $c_i$ , определяемые соотношениями:

$$c_i = N_i/V^{\text{sol}}, \quad (13)$$

где  $V^{\text{sol}}$  – объем раствора.

Заметим, что определение (13) при  $i = 4$  и  $i = 10$  (для хлора  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$  и диоксида хлора  $\text{ClO}_2^{\text{gas}}$  в газовой фазе над раствором) является чисто формальным. Эти компоненты системы образует отдельную фазу в контакте с раствором, т.е. не являются растворенными внутри водного раствора, так что для них определенные формулами (13) величины связаны с *молярными концентрациями этих веществ в газовой фазе*  $c_i^{\text{gas}}$  [моль/дм<sup>3</sup>] соотношениями  $c_i = c_i^{\text{gas}} V^{\text{gas}} / V^{\text{sol}}$ . Однако введение таких формальных величин  $c_i$  удобно для упрощения записи формул, в частности уравнения баланса атомов хлора (14).



**Рис. 1.** Зависимость равновесного потенциала системы  $E$  (шкала с. в. э.) от изменения ее средней степени окисления ( $x$ ) для 5 различных вариантов расчета (а)–(д) (указаны около соответствующей кривой). Величины параметров: рН раствора равна 0, суммарная концентрация атомов хлора в системе  $c_{\text{tot}} = 0.5$  М, отношение объемов газовой фазы над раствором и самого раствора  $V^{\text{gas}}/V^{\text{sol}} = 0.8$ .

Для концентраций закон сохранения суммарного количества атомов Cl в системе (9) принимает вид:

$$c_{\text{tot}} = \sum n_i c_i, \quad (14)$$

где величина суммарной концентрации атомов хлора в системе  $c_{\text{tot}} = N_{\text{tot}}/V^{\text{sol}}$  считается известной.

Суммарный редокс-заряд  $Q$  и средняя степень окисления атомов хлора  $x$  могут быть выражены через концентрации компонентов  $c_i$ :

$$Q = FV^{\text{sol}} \sum x_i c_i, \quad x = Q/FN_{\text{tot}} = (c_{\text{tot}})^{-1} \sum x_i c_i. \quad (15)$$

Процедура решения системы уравнений для концентраций всех компонентов в зависимости от выбора варианта описания системы была разработана в статьях [36, 37]. Ее описание дается в Приложении А.

Целью таких расчетов является рассмотреть различные сценарии изменения состава раствора (а)–(д) в зависимости от скоростей процессов, приводящих к изменению степеней окисления атомов хлора в его соединениях. Эти сценарии отвечают *двум предельным режимам* для определенных процессов (выбор которых зависит от варианта расчета): когда их скорости *настолько большие, что для их концентраций строго выполняются термодинамические соотношения*, или *настолько малые, что процессы вообще не происходят*. Реальная ситуация во многих случаях является промежуточной, причем зависящей от многочисленных параметров системы. Выполненный нами анализ предельных случаев открывает возможность сравнивать измеренные характеристики во время электролиза с вычисленными, что позволит сделать *качественные* выводы о том, какие процессы успевают происходить в этой системе.

Ниже даются графические иллюстрации (рис. 1 и 2) результатов расчета характеристик системы (потенциала  $E$  и состава раствора) в зависимости от средней степени окисления атомов хлора  $x$ , т.е. нормированного редокс-заряда системы  $Q$ . Такой расчет проводился для каждого из вариантов (а)–(д) при суммарной концентрации атомов хлора в системе  $c_{\text{tot}}$ , равной 0.5 М, и рН раствора, равном 0, который поддерживается постоянным в ходе электролиза, несмотря на протекание процессов с участием протонов. Кроме того, даются иллюстрации зависимости состава системы от ее равновесного потенциала  $E$  (рис. 3).

### ЗАВИСИМОСТИ ПОТЕНЦИАЛА ИНДИКАТОРНОГО ЭЛЕКТРОДА ОТ РЕДОКС-ЗАРЯДА

На рис. 1 показаны зависимости потенциала  $E$ , который может быть измерен индикаторным электродом, от средней степени окисления атомов Cl системы  $x$ , т.е. от нормированного суммарного редокс-заряда системы  $Q = FN_{\text{tot}}x$ , который изменяется за счет заряда электролиза  $Q_{\text{elchem}}$ . Эти результаты показаны для всех 5 вариантов (а)–(д) ее эволюции при фиксированной суммарной концентрации атомов хлора  $c_{\text{tot}}$  для рН раствора, равного 0.

Отметим, что ввиду соотношения (11) началу процесса электролиза (раствор хлорида) отвечает  $x = -1$  и относительно низкие потенциалы электрода  $E$ , тогда как максимальная степень окисления зависит от предположения о пути эволюции системы:  $x = +1$  ( $\text{HClO}$  и  $\text{ClO}^-$ ) для варианта (а),  $x = +3$  ( $\text{HClO}_2$  и  $\text{ClO}_2^-$ ) для варианта (б),  $x = +4$  ( $\text{ClO}_2$ ) для варианта (в),  $x = +5$  ( $\text{ClO}_3^-$ ) для варианта (г),  $x = +7$  ( $\text{ClO}_4^-$ ) для варианта (д). При приближении редокс-заряда к соответствующему максимальному значению рассчитанный потенциал индикаторного электрода начинает неограниченно возрастать (рис. 1), в соответствии с уравнением Нернста, из-за убывания концентраций соединений с более низкими степенями окисления. Поэтому обнаружение такого поведения в ходе эксперимента позволяет сделать вывод в пользу реализации соответствующего сценария эволюции системы. А именно, обнаружение такого резкого возрастания потенциала при приближении величины  $x$  к целочисленному значению, меньшему или равному +5, позволило бы сделать вывод о том, что химические и электрохимические стадии, которые могли бы привести к дальнейшему росту степени окисления атомов хлора, не реализуются в условиях эксперимента из-за их замедленного характера.

Специфической особенностью соединений хлора по сравнению с их бромными аналогами

[36–38] является относительно низкий стандартный потенциал редокс-пары  $\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-$  (ниже 1.4 В), близкий к потенциалу пары  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  (около 1.4 В). Из-за этого – в соответствии с диаграммой Пурбэ (рис. 1 [4]) – повышение потенциала в случае *термодинамической* эволюции системы (д) привело бы к непосредственному переходу хлорида в перхлорат без промежуточного перехода к молекулярному хлору (кривая *d* на рис. 1). Хорошо известно [4], что такого перехода не наблюдается экспериментально из-за очень высокого энергетического барьера для этого процесса – даже через соединения с промежуточными степенями окисления. Предсказания термодинамического расчета для соединений брома существенно отличаются. Образование пербромата требует намного более высокого потенциала (около 1.9 В при рН 0) даже в отсутствие перенапряжений и кинетических ограничений. Поэтому для Вг-содержащей системы при повышении потенциала бромид-анион  $\text{Br}^-$  практически полностью переходит в  $\text{Br}_2$  (возможно, через  $\text{Br}_3^-$  – в зависимости от суммарной концентрации атомов брома) до того, как могут начаться переходы в соединения с положительными степенями окисления – даже в отсутствие кинетических ограничений.

При отсутствии перехода в перхлорат окисление хлорида должно приводить (согласно рис. 1) во всех вариантах (а)–(г) к постепенному переходу  $\text{Cl}^-$  в  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Cl}_3^-$  с приближением средней степени окисления к 0. Только в конце этого процесса происходит разделение кривых для вариантов (г) (переход в  $\text{ClO}_3^-$ ) и вариантов (а)–(в) в области потенциалов около 1.45 В.

Для варианта (г) можно ожидать, что дальнейшая эволюция сводится к переходу  $\text{Cl}_2$  непосредственно в  $\text{ClO}_3^-$ . Напротив, в отсутствие образования хлората имеет место дальнейший рост потенциала (примерно до 1.5 В) при средней степени окисления около 0. Здесь происходит разделение графиков для варианта (в) от вариантов (а) и (б).

Сценарий (в) отвечает, очевидно, переходу между  $\text{Cl}_2$  и  $\text{ClO}_2$ , на чем эволюция состава заканчивается (до начала резкого подъема потенциала около величины  $x$ , близкой к +4). Следует подчеркнуть, что такой вариант не рассматривался в книге Пурбэ [4] ввиду неучета диоксида хлора среди растворенных соединений, так что предполагалось, что в отсутствие переходов в перхлорат и хлорат-анионы должен реализовываться вариант (б) [4]. Отметим, что предсказываемый нашими расчетами на рис. 1 переход из  $\text{Cl}_2$  в  $\text{ClO}_2$ , а не в  $\text{HClO}_2$  поддерживается и кинетическими аргументами о том, что скорость электрохимического преобразования  $\text{HClO}_2$  в  $\text{ClO}_2$  в сильнокислых

растворах может быть достаточно большой [27, 29, 30].

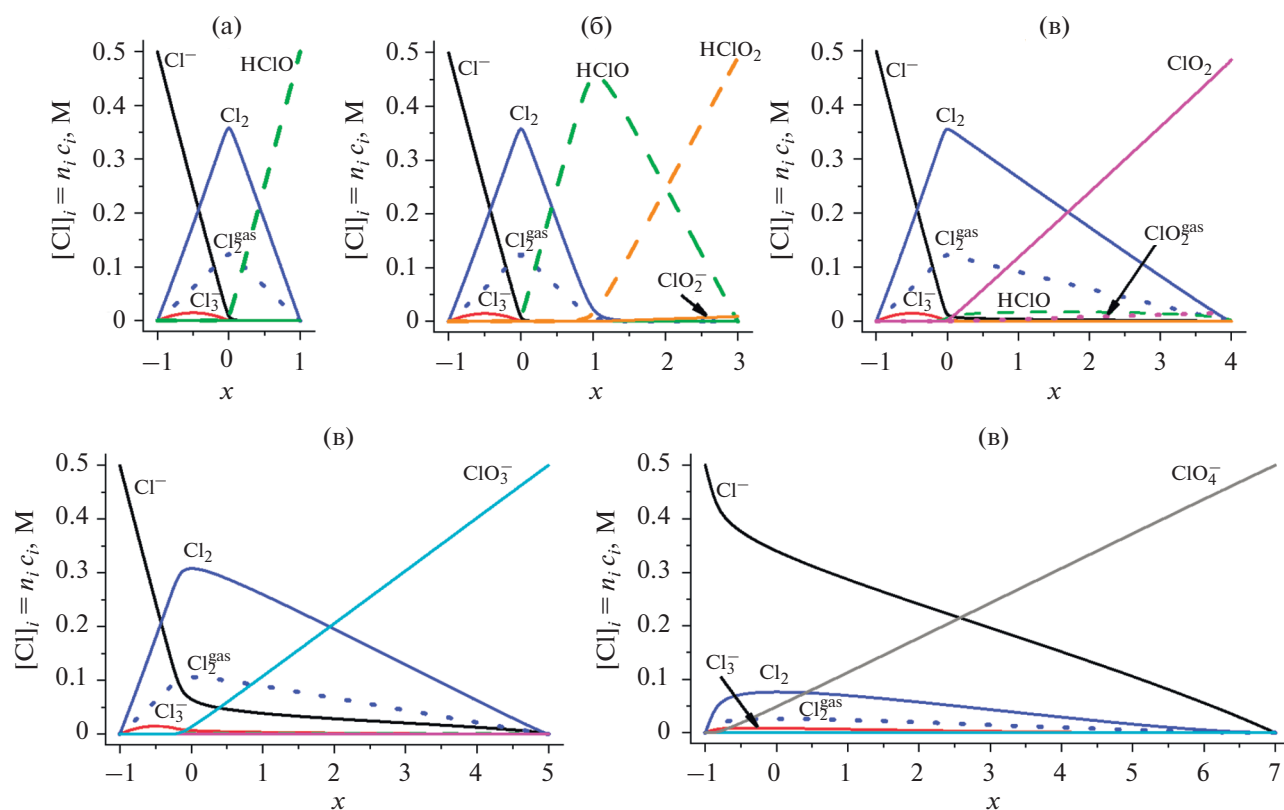
Наконец, разделение графиков для вариантов (а) и (б) имеет место уже после постепенного роста средней степени окисления  $x$  от 0 до +1, что может реализовываться посредством реакции (3) для гидролиза  $\text{Cl}_2$  с образованием  $\text{HClO}$  и  $\text{Cl}^-$  и одновременным окислением получившегося хлорид-аниона. При потенциалах выше 1.6 В кривая (а) приближается к вертикальной прямой, тогда как кривая (б) показывает плавное увеличение  $x$  до +3 с последующим вертикальным ростом при потенциалах выше 1.7 В.

Вся эта информация о вариантах (а), (б), (г) и (д) полностью согласуется с диаграммами Пурбэ (рис. 1, 2а, 2б, 2с [4], см. обсуждение во введении). Гораздо более детальные сведения об эволюции системы при изменении потенциала доступны из результатов расчета концентраций всех ее компонентов, как видно из следующего раздела.

Заметим, что при потенциалах образования атомов хлора в положительных степенях окисления (выше 1.3 В относительно с. в. э. на рис. 1) становится *термодинамически* возможной реакция выделения кислорода. Однако на всех известных электродных материалах кислородная реакция протекает со значительным перенапряжением [9, 12, 13]. В частности, даже на платине существенные токи выделения кислорода наблюдаются лишь при потенциалах выше 1.6 В относительно обратимого водородного электрода в этом растворе. При использовании других электродных материалов начало интенсивного протекания этого процесса сдвигается к еще более высоким положительным потенциалам. В частности, благодаря этому удается наблюдать образование пербромата на электродах из допированного бором алмаза (BDD) [44, 45], что требует даже более высоких потенциалов, чем для преобразований соединений хлора на рис. 1. Это позволяет предположить, что выход по току реакции анодного выделения кислорода в условиях, рассматриваемых в работе, может быть сделан достаточно низким, так что по крайней мере *качественный* вид кривых на рис. 1 не изменится. При заметном вкладе кислородной реакции в суммарный заряд, пропущенный при электролизе, необходимо оценить величину этого вклада при расчете экспериментальных величин заряда  $Q_{\text{elchem}}$  в соотношении (11), связанного с изменением степени окисления атомов хлора.

Другим побочным процессом, который может наблюдаться при столь высоких потенциалах (до 1.7 В относительно с. в. э.), является коррозия материала электрода. Для минимизации ее эффектов следует использовать для проведения электролиза такие коррозионно-устойчивые материалы, как платина, электропроводные оксиды





**Рис. 2.** Изменение состава раствора, т.е. концентраций атомов хлора в каждом соединении  $[Cl]_i = n_i c_i$  в соотношении (14) в зависимости от средней степени окисления атомов Cl ( $x$ ) в ходе электролиза (см. подпись к рис. 1) для вариантов эволюции (а)–(д). Химические формулы всех соединений (табл. 1) показаны на рисунках около соответствующих линий. Для каждого соединения  $i$  величина параметра  $n_i$  дается в табл. 1. Величины остальных параметров даны в подписи к рис. 1.

( $RuO_2$ ,  $IrO_2$ ,  $PbO_2$ ) или допированный бором алмаз. В этом случае можно ожидать, что величина  $Q_{elchem}$  будет близка к измеряемому заряду электролиза.

### ЗАВИСИМОСТИ СОСТАВА СИСТЕМЫ ОТ РЕДОКС-ЗАРЯДА

На рис. 2 показано изменение состава раствора в зависимости от суммарного редокс-заряда системы  $Q$  (связанного соотношением (11) с зарядом электролиза  $Q_{elchem}$ ), пересчитанного на среднюю степень окисления атомов Cl  $x$ , см. формулы (12) и (15). Результаты расчета представлены в виде 5 рисунков, которые отвечают вариантам эволюции (а)–(д) и имеют один и тот же масштаб по осям  $Y$  (концентрации компонентов системы) и оси  $X$ . При этом интервал изменения переменной  $x$  для каждого из этих рисунков выбран в соответствии с интервалом изменений этой величины для соответствующего варианта эволюции системы, которые видны на рис. 1.

Вместо концентрации каждого соединения  $c_i$  на рис. 2 дается концентрация атомов хлора в

нем, т.е. величины  $[Cl]_i = n_i c_i$ , где числа  $n_i$  даны в табл. 1. Преимущество этого выбора состоит в том, что именно такая величина отражает *относительный вклад данного соединения в суммарную концентрацию атомов Cl системы*  $c_{tot}$  ввиду соотношения (14), т.е. при каждом значении  $x$  сумма концентраций на рис. 2 равна  $c_{tot}$ . Напомним, что определения “концентраций”  $c_i$  для  $Cl_2^{gas}$  и  $ClO_2^{gas}$  в газовой фазе по формуле (13) являются чисто формальными, так как эти молекулы не распределены по объему раствора  $V^{sol}$ . Поэтому введенные таким способом “активности/концентрации хлора и диоксида хлора в газовой фазе”  $\{Cl_2^{gas}\}_{sol}$  и  $\{ClO_2^{gas}\}_{sol}$  в соотношениях (A3) и (A9) содержат отношение объемов газовой фазы и раствора  $V^{gas}/V^{sol}$ .

Сравнение рис. 2а, 2б и 2в показывает совпадение эволюции состава раствора для этих трех вариантов (а), (б) и (в) в интервале значений  $x$  между  $-1$  и  $0$ . Практически во всем этом интервале концентрации основных компонентов  $Cl^-$ ,  $Cl_2$  и  $Cl_2^{gas}$  изменяются как линейные функции  $x$ . Такая

форма зависимости обусловлена пропорциональностью между концентрациями  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$  (первая из них больше примерно в 3 раза, строка А3 в табл. 2) в сочетании с приближенным уравнением баланса:  $[\text{Cl}^-] + 2 [\text{Cl}_2] + 2 [\text{Cl}_2^{\text{gas}}] \cong c_{\text{tot}}$ . Концентрация  $\text{Cl}_3^-$  равна 0 при  $x = -1$  и очень мала около  $x = 0$ , а ее максимум в середине интервала мал по сравнению с основными концентрациями.

В вариантах (а) и (б) сохраняется близость эволюций концентраций и в интервале  $0 < x < +1$ , где  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$  (убывают) и  $\text{HClO}$  изменяются как линейные функции  $x$  ввиду соотношения:  $2 [\text{Cl}_2] + 2 [\text{Cl}_2^{\text{gas}}] + [\text{HClO}] \cong c_{\text{tot}}$ , что означает переход между этими основными состояниями, а вклады остальных соединений очень малы. При  $x = 1$  эволюция в варианте (а) заканчивается. В случае (б) около  $x = +1$  концентрация  $\text{HClO}$  проходит через максимум, близкий  $c_{\text{tot}}$ , и начинается образование  $\text{HClO}_2$ , причем в интервале  $+1 < x < +3$  происходит изменение обеих концентраций по линейному закону из-за переходов между ними. Из концентраций других соединений заметно лишь присутствие диссоциированной формы ( $\text{ClO}_2^-$ ) из-за довольно высокой константы диссоциации кислоты  $\text{HClO}_2$  ( $pK_a$  близко к 2, табл. 2).

Эволюция в варианте (в) при  $x > 0$  резко отличается от закономерностей в вариантах (а) и (б): основной тенденцией становится превращение  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$  сразу в соединения  $\text{Cl}(+4)$ , т.е. в  $\text{ClO}_2$  в растворе. Поэтому концентрации этих основных компонентов изменяются во всем интервале от 0 до +4 по линейному закону. В резком отличии от варианта (б) в данном случае концентрации соединений с промежуточными степенями окисления +1 и +3 остаются низкими во всем интервале  $0 < x < +4$  (на рис. 2в можно увидеть вклад  $\text{HClO}$ ), а доля атомов хлора в виде  $\text{ClO}_2^{\text{gas}}$  в газовой фазе остается низкой даже при  $x = +4$ .

Эволюция (г) с возможностью образования  $\text{ClO}_3^-$  остается аналогичной предыдущим случаям при  $-1 < x < 0$  – с прохождением максимумов концентрациями  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$  при  $x = 0$ . Однако соответствующие им кривые имеют более сглаженную форму и заметно ниже по высоте, чем в случаях (а)–(в), за счет присутствия заметных количеств  $\text{Cl}^-$  и  $\text{ClO}_3^-$ . В интервале между 0 и +5 происходит плавное уменьшение концентраций  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$  по линейному закону за счет их превращений в  $\text{ClO}_3^-$ . Как и в предыдущем случае (в), во всем этом интервале практически отсутствуют все соединения с промежуточными степе-

нями окисления +1 и +3, а также +4, что обусловлено их энергетической невыгодностью по сравнению с  $\text{ClO}_3^-$ . Электролиз в варианте (г) завершается при  $x = +5$ , где хлорат-анион  $\text{ClO}_3^-$  представляет единственный компонент системы.

Закономерности изменения состава системы с возможностью образования  $\text{ClO}_4^-$  по варианту (д) существенно отличаются уже в интервале от  $-1$  до 0. Только в его начальной части (примерно до  $-0.8$ ) изменение состава сводится к постепенному переходу  $\text{Cl}^-$  в  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$ . При дальнейшем увеличении  $x$  во всем интервале от  $-0.8$  до +7 начинается рост концентрации  $\text{ClO}_4^-$  и уменьшение концентрации  $\text{Cl}^-$  примерно по линейному закону, причем эти компоненты системы остаются доминирующими. Концентрации  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$  проходят через максимумы (гораздо более низкие по высоте, чем в предыдущих случаях) с очень большой шириной, плавно спадая с ростом  $x$  при  $x > 0$ .

Все эти результаты, естественно, находятся в согласии как с результатами предыдущего раздела для зависимости  $x$  от  $E$ , так и с диаграммами Пурбэ, которые ранее были построены [4] для вариантов (а), (б), (г) и (д).

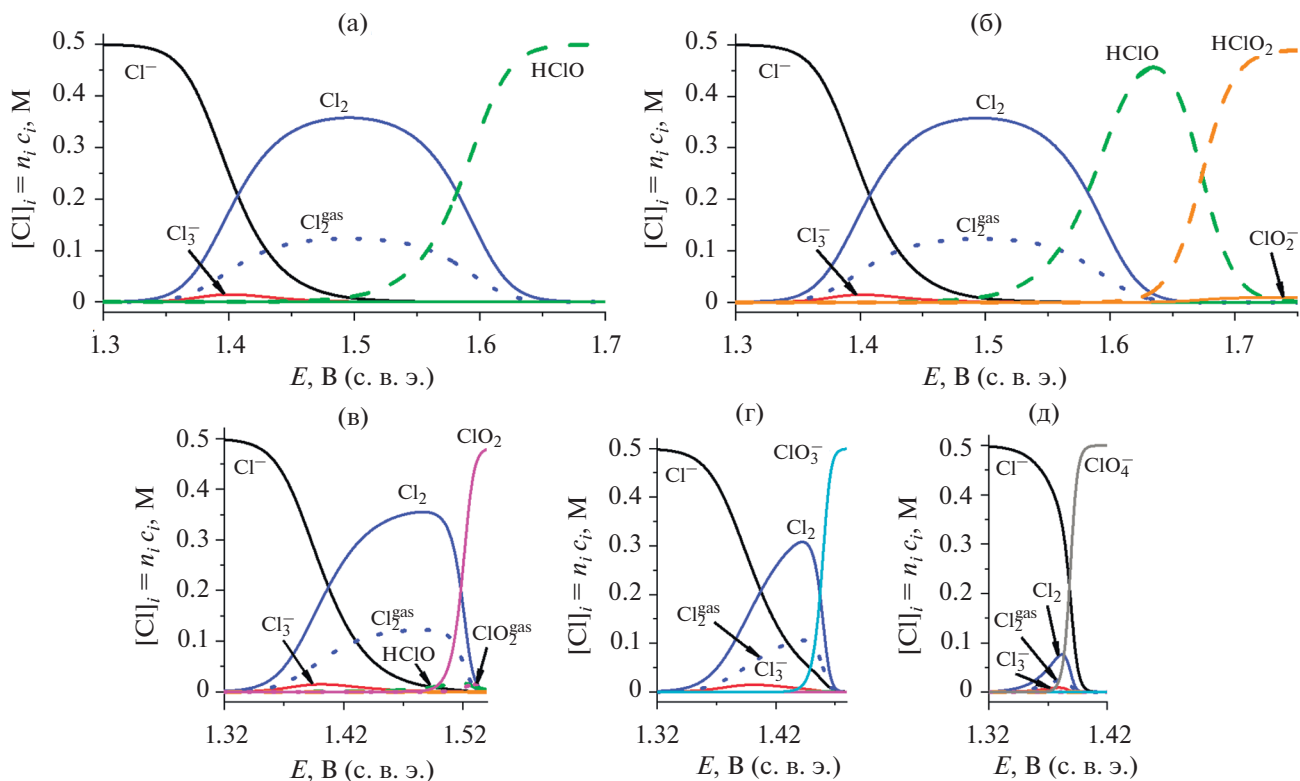
#### ЗАВИСИМОСТИ СОСТАВА РАСТВОРА ОТ ПОТЕНЦИАЛА

На рис. 3 показана эволюция состава раствора в зависимости от потенциала индикаторного электрода  $E$  в виде 5 рисунков, которые отвечают вариантам эволюции (а)–(д).

Все они имеют один и тот же масштаб по осям  $Y$  (концентрации компонентов системы  $n_i c_i$ ), тогда как масштабы по оси  $X$  различаются для рис. 2а, 2б и 2в–2д. Интервал изменения значений  $E$  для каждого из этих рисунков выбран в соответствии с интервалом изменения этой величины для соответствующего варианта эволюции системы (см. также рис. 1).

Линии для вариантов (а), (б) и (в) на рис. 1 практически совпадают в интервале  $-1 < x < 0$ . Это означает, что выводы, сделанные в предыдущем разделе при анализе эволюции состава раствора в зависимости от редокс-заряда системы (рис. 2) о непосредственном переходе  $\text{Cl}^-$  в  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$  с относительно малым вкладом  $\text{Cl}_3^-$  внутри этой области, переносятся без изменений на зависимости состава от потенциала электрода в соответствующем интервале ниже 1.5 В для этих вариантов эволюции. Эти выводы, естественно, подтверждаются при анализе данных на рис. 3а–3в.

Для вариантов (а) и (б) это совпадение распространяется также на следующий интервал:  $0 < x <$



**Рис. 3.** Изменение состава раствора, т.е. концентраций атомов хлора в каждом соединении  $[Cl]_i = n_i c_i$  в соотношении (14) в зависимости от потенциала индикаторного электрода  $E$  в ходе электролиза (см. подпись к рис. 1) для вариантов эволюции (а)–(д). Химические формулы всех соединений (табл. 1) показаны на рисунках около соответствующих линий. Для каждого соединения  $i$  величина параметра  $n_i$  дана в табл. 1. Величины остальных параметров даны в подписи к рис. 1.

$< +3$  (рис. 1 и 2а, 2б), что подтверждается графиками для них на рис. 3а, 3б при потенциалах до 1.6 В. Также в соответствии с графиками для них при  $x > +3$  доминирующая при 1.6 В концентрация  $HClO$  сохраняется и при более высоких потенциалах для варианта (а), тогда как для варианта (б) происходит переход  $HClO$  в  $HClO_2$  (рис. 2б и 3б) около 1.7 В.

Напротив, для варианта (в) переход в области  $x > 0$ ,  $E > 1.5$  В приводит к резкому переходу между соединениями  $Cl(0)$  и  $ClO_2$  в интервале около 40 мВ (рис. 3в), что обусловлено почти горизонтальным участком графика (в) в интервале  $0 < x < +4$  на рис. 1.

Из рис. 1 можно делать вывод, что для варианта (г) та же эволюция сохраняется только при  $-1 < x < 0$ , т.е. при  $E < 1.44$  В, после чего следует переход между соединениями  $Cl(0)$  и  $ClO_3^-$  в интервале шириной около 30 мВ (рис. 3г) в соответствии с почти горизонтальным участком графика (г) при  $0 < x < +5$  на рис. 1.

Из рис. 1 следует, что эволюция для варианта (д) существенно отличается от остальных вариантов уже с самого начала процесса окисления. Ри-

сунк 3д подтверждает этот вывод: доля атомов хлора в обоих состояниях  $Cl(0)$ , т.е.  $Cl_2$  и  $Cl_2^{gas}$ , остается гораздо ниже доминирующих концентраций  $Cl^-$  и  $ClO_4^-$  даже при потенциале совпадения этих концентраций. Концентрации остальных промежуточных соединений вообще остаются малыми во всем интервале перехода между  $Cl^-$  и  $ClO_4^-$ , который имеет особенно малую ширину (менее 25 мВ) из-за переноса 8 электронов.

Следует еще раз подчеркнуть, что эти предсказания относительно вариантов (а), (б), (в), (г) и (д) сделаны в предположении о достаточно быстром протекании соответствующих стадий (1)–(5), включая процесс перехода между хлорат- и перхлорат-анионами для варианта (д), так что переходы между соответствующими соединениями находятся в квазиравновесном состоянии в ходе электролиза. В то же время стадии с участием соединений с более высокими степенями окисления не происходят вообще из-за слишком малых скоростей соответствующих реакций в растворе.

## ОБСУЖДЕНИЕ

Выполненный анализ поведения потенциала индикаторного электрода  $E$  от изменения редокс-заряда системы  $Q$  (или средней степени окисления атомов хлора  $x$ , рис. 1) предсказывает существенно различающиеся формы этой зависимости для 5 вариантов эволюции системы (а)–(д). Следует подчеркнуть, что потенциал  $E$  должен измеряться при нулевой величине проходящего через него тока. Это означает, что для этих измерений должен использоваться дополнительный (индикаторный) электрод. Альтернативной возможностью является приостанавливать пропускание тока через рабочий электрод во время этого измерения на достаточно длительный промежуток времени, чтобы перестали влиять источники перенапряжений различных видов.

Первой экспериментально определяемой характеристикой, которая дает указание на то, какой из вариантов реализуется при выбранных условиях электролиза, является величина (или величины)  $x$ , при которой потенциал начинает резко возрастать в сравнительно узком интервале зарядов. Если удастся с достаточно высокой точностью определить соответствующий заряд электролиза, истраченный на изменение степени окисления атомов хлора, то можно затем вычислить соответствующее ему значение  $x$ . Согласно расчетам, проиллюстрированным на рис. 1, такое значение должно быть близко к целому числу, а его величина позволяет определить, в какую степень окисления переведены атомы хлора после пропускания этого заряда.

Однако такая процедура может оказаться неэффективной при протекании параллельно побочных реакций, приводящих к трудности надежного количественного определения редокс-заряда системы  $Q$ , а, следовательно, и  $x$ . Такая проблема возникает, в частности, в области высоких положительных потенциалов, особенно при получении хлората и, тем более, перхлората, где (в зависимости от рН и состава раствора, а также материала электрода) могут проходить реакции выделения кислорода и окисления материала электрода, например углеродного. Поэтому измерения указанных электрических величин целесообразно сочетать с анализом других характеристик, прежде всего спектроскопических – например, спектров раствора в УФ-видимом диапазоне длин волн света [35] в ходе электролиза. Можно ожидать, что такой контроль изменения состава раствора – при его сопоставлении с предсказаниями теории (рис. 2 и 3) и в сочетании с электрическими характеристиками – позволит надежно определить тот вариант эволюции системы, который реализуется в данных условиях.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные теоретические исследования имели целью предсказать изменение характеристик системы в ходе электролиза хлоридсодержащего раствора определенной концентрации для 5 различных предположений относительно проходящих в ней процессов. А именно, были рассмотрены варианты (а)–(д), когда за время электролиза максимальная степень окисления атомов хлора достигает значений +1 (т.е., образуются  $\text{Cl}_3^-$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$ ,  $\text{HClO}$  и  $\text{ClO}^-$ ); +3 (образуются также  $\text{HClO}_2$  и  $\text{ClO}_2^-$ ); +4 (образуются также  $\text{ClO}_2$  и  $\text{ClO}_2^{\text{gas}}$ ), +5 (образуется также хлорат-анион  $\text{ClO}_3^-$ ) или +7 (образуется также перхлорат-анион  $\text{ClO}_4^-$ ). При условии квазиравновесного состояния всех проходящих процессов для каждого из этих вариантов эволюции системы было проанализировано изменение концентраций всех хлорсодержащих соединений и потенциала индикаторного электрода в зависимости от заряда электролиза, истраченного на редокс-превращения атомов Cl внутри этих соединений, а также зависимость этих концентраций от потенциала.

Такой анализ проведен для достаточно кислых растворов: рН 0. Анализ зависимости от рН раствора будет выполнен в другой работе.

Анализ обнаружил существенное различие предсказаний для соединений хлора и брома, что обусловлено прежде всего высокой энергетической выгодностью соединений хлора высших степеней окисления ( $\text{ClO}_3^-$  и, особенно,  $\text{ClO}_4^-$ ), а также существованием сравнительно устойчивого промежуточного соединения  $\text{ClO}_2$  с довольно высокой растворимостью из газовой фазы. Впрочем, можно ожидать, что  $\text{ClO}_3^-$  и  $\text{ClO}_4^-$  ввиду их высокой устойчивости не будут участвовать в молекулярных преобразованиях при изменении потенциала даже в условиях медленного электролиза. Напротив, имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о быстрой скорости переходов между соединениями  $\text{Cl}(0)$  и  $\text{Cl}(+1)$  за счет процесса гидролиза молекулярного хлора. Вопрос о скоростях реакций с участием других промежуточных соединений со степенями окисления +3 и +4 пока остается открытым.

Предложены способы использования результатов расчета для интерпретации экспериментальных данных процессов электролиза.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

Расчеты состава системы производятся на основе термодинамических соотношений (A1)–(A11) для равновесий электрохимических, химических и физических превращений в табл. 2.

**Таблица 2.** Электрохимические, химические и физические превращения. Равновесные соотношения и величины параметров

№	Схема превращения	Равновесное соотношение	Величина параметра*
A1	$\text{Cl}_3^- + 2 e^- \rightleftharpoons 3\text{Cl}^-$	$2A(E - E_1^\circ) = \lg \{\text{Cl}_3^-\} - 3\lg \{\text{Cl}^-\}$	$E_1^\circ = 1.4152 \text{ В [14]}$
A2	$\text{Cl}_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	$2A(E - E_2^\circ) = \lg \{\text{Cl}_2\} - 2\lg \{\text{Cl}^-\}$	$E_2^\circ = 1.396 \text{ В [14]}$
A3	$\text{Cl}_2^{\text{gas}} \rightleftharpoons \text{Cl}_2$	$\{\text{Cl}_2^{\text{gas}}\}_{\text{sol}} = \{\text{Cl}_2^{\text{gas}}\} V^{\text{gas}}/V^{\text{sol}} = K_3\{\text{Cl}_2\},$ $\{\text{Cl}_2^{\text{gas}}\} = K_3^{\text{gas,c}}\{\text{Cl}_2\}, K_3 = K_3^{\text{gas,c}} V^{\text{gas}}/V^{\text{sol}}$	$K_{\text{H}_3} = 0.095 \text{ М/атм [46]},$ $K_3^{\text{gas,c}} = 0.041/K_{\text{H}_3} = 0.43$
A4	$\text{ClO}^- + 2\text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	$2A(E - E_4^\circ) = \lg \{\text{ClO}^-\} - \lg \{\text{Cl}^-\} - 2\text{pH}$	$E_{4\text{b}}^\circ = 0.890 \text{ В [14]},$ $E_4^\circ = 1.717 \text{ В}$
A5	$\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$	$\lg K_{\text{a},5} = \lg \{\text{ClO}^-\} - \lg \{\text{HClO}\} - \text{pH}$	$\text{p}K_{\text{a},5} = -\lg K_{\text{a},5} = 7.53 \text{ [47]}$
A6	$\text{ClO}_2^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HClO}_2$	$\lg K_{\text{a},6} = \lg \{\text{ClO}_2^-\} - \lg \{\text{HClO}_2\} - \text{pH}$	$\text{p}K_{\text{a},6} = -\lg K_{\text{a},6} = 1.72 \text{ [48]}$
A7	$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4 e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	$4A(E - E_7^\circ) =$ $= \lg \{\text{HClO}_2\} - \lg \{\text{Cl}^-\} - 3\text{pH}$	$E_7^\circ = 1.584 \text{ В [14]}$
A8	$\text{ClO}_2 + 4\text{H}^+ + 5 e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	$5A(E - E_8^\circ) = \lg \{\text{ClO}_2\} - \lg \{\text{Cl}^-\} - 4\text{pH}$	$E_8^\circ = 1/5[E_{8,1}^\circ + 4E_7^\circ -$ $- A^{-1}\lg K_{\text{a},6}] = 1.496 \text{ В}$
B8.1	$\text{ClO}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2^-$	$A(E - E_{8,1}^\circ) = \lg \{\text{ClO}_2\} - \lg \{\text{ClO}_2^-\}$	$E_{8,1}^\circ = E_{8,1\text{b}}^\circ = 1.041 \text{ В [14]}$
B8.2	$2\text{ClO}_2 + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO}_2 + \text{ClO}_2^- + \text{HOCl}$	$\lg K_{8,2} = \lg \{\text{HClO}_2\} + \lg \{\text{ClO}_2^-\} +$ $+ \lg \{\text{HOCl}\} - 2\lg \{\text{ClO}_2\} - \lg \{\text{Cl}^-\}$	$K_{8,2} = 3.4 \times 10^{-13} \text{ [49]},$ $\lg K_{8,2} = -12.5$
A9	$\text{ClO}_2^{\text{gas}} \rightleftharpoons \text{ClO}_2$	$\{\text{ClO}_2^{\text{gas}}\}_{\text{sol}} = \{\text{ClO}_2^{\text{gas}}\} V^{\text{gas}}/V^{\text{sol}} =$ $= K_9\{\text{ClO}_2\},$ $\{\text{ClO}_2^{\text{gas}}\} = K_9^{\text{gas,c}}\{\text{ClO}_2\},$ $K_9 = K_9^{\text{gas,c}} V^{\text{gas}}/V^{\text{sol}}$	$K_{\text{H}_9} = 1 \text{ М/атм [46]},$ $K_9^{\text{gas,c}} = 0.041/K_{\text{H}_9} = 0.041$
A10	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6 e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$6A(E - E_{10}^\circ) =$ $= \lg \{\text{ClO}_3^-\} - \lg \{\text{Cl}^-\} - 6\text{pH}$	$E_{10\text{b}}^\circ = 0.622 \text{ В [14]},$ $E_{10}^\circ = 1.449 \text{ В}$
A11	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8 e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	$8A(E - E_{11}^\circ) = \lg \{\text{ClO}_4^-\} - \lg \{\text{Cl}^-\} - 8\text{pH}$	$E_{11}^\circ = 1.388 \text{ В [14]}$

\* Величины параметров в книге Пурбэ [4]:  $E_2^\circ = 1.395 \text{ В}$ ,  $K_{\text{H}_3} = 0.062 \text{ М/атм}$ ,  $E_4^\circ = 1.715 \text{ В}$ ,  $\text{p}K_{\text{a},5} = 7.49$ ,  $\text{p}K_{\text{a},6} = 1.96$ ,  $E_7^\circ = 1.570 \text{ В}$ ,  $E_8^\circ + 0.012 \text{ В}$ ,  $\lg K_{\text{H}_9} = 1.511 \text{ В}$ ,  $E_{10}^\circ = 1.451 \text{ В}$ ,  $E_{11}^\circ = 1.389 \text{ В}$ .

В этих соотношениях используются обозначения: X для Cl-содержащего компонента в водном растворе ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}_3^-$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ), {X} для его активности,  $\text{Cl}_2^{\text{gas}}$  и  $\text{ClO}_2^{\text{gas}}$  для молекулярного хлора и его диоксида в газовой фазе,  $\{\text{Cl}_2^{\text{gas}}\}$  и  $\{\text{ClO}_2^{\text{gas}}\}$  – для их активностей (в единицах молярной концентрации: моль/дм<sup>3</sup>),

$V^{\text{sol}}$  и  $V^{\text{gas}}$  для объемов раствора и газовой фазы над ним,  $E_i^\circ$  для стандартного потенциала соответствующей электрохимической реакции,  $K_i$  для константы равновесия соответствующего химического превращения или для процесса перехода в газовую фазу ( $K^{\text{gas,c}}$ ). Величины безразмерных констант  $K_3^{\text{gas,c}}$  и  $K_9^{\text{gas,c}}$  для равновесий 3 и 9 между газовой фазой и растворенным состоянием со-

единений  $\text{Cl}_2$  и  $\text{ClO}_2$  вычислены по значениям соответствующих констант Генри  $K_{\text{H}_3}$  и  $K_{\text{H}_9}$  [M/atm] [46]. Посредством “lg” обозначен десятичный логарифм. Параметр  $A = F/(RT \ln 10) = 16.92 \text{ В}^{-1}$  (при температуре 298 К).

Для концентраций компонентов  $[X_i]$  справедливы все соотношения (A1)–(A11), если в них заменить активность каждого компонента  $\{X_i\}$  на  $[X_i]$ , стандартный потенциал каждой реакции  $E_i^\circ$  на формальный потенциал  $E_i^{\circ'}$ , а константу равновесия превращения  $K_i$  на кажущуюся константу равновесия  $K_i'$  [36]. Дальнейшие расчеты проводились в предположении, что активности компонентов во всех соотношениях в табл. 2 заменены их концентрациями, тогда как использовались термодинамические величины параметров в этих соотношениях.

*Способ нахождения  
концентраций компонентов системы:*

Расчет проводится для известных значений рН раствора (рН 0), суммарной концентрации атомов хлора в систем  $c_{\text{tot}} = 0.5 \text{ М}$  и отношения объемов раствора и газовой фазы (при расчетах принималось значение  $V^{\text{gas}}/V^{\text{sol}} = 0.8$ ) для набора значений потенциала  $E$ . Этот набор значений потенциала выбирается так, чтобы внутри него средняя степень окисления системы  $x$  изменялась от  $-1$  до максимально возможного значения: до  $+7$  или до  $+5$  или до  $+4$  или до  $+3$  или до  $+1$ , соответственно, в вариантах (д), (г), (в), (б) или (а).

В случае варианта (д) решается нелинейная система из 12 алгебраических уравнений (14), (A1)–(A11) для 12 неизвестных концентраций соединений хлора в табл. 1. Расчеты для вариантов (а), (б), (в) и (г) проводятся по той же схеме, но с уменьшением числа рассматриваемых хлорсодержащих соединений и удалением того же числа определяющих их условий термодинамического равновесия. А именно, для варианта (г), когда исключается образование перхлорат-аниона, его концентрация считается равной нулю, и не используется соотношение (A11). Для варианта (в) исключаются также хлорат-анион  $\text{ClO}_3^-$  и соотношение (A10), для варианта (б) — также  $\text{ClO}_2$  и  $\text{ClO}_2^{\text{gas}}$  и соотношения (A9) и (A8), а для варианта (а) — также  $\text{HClO}_2$  и  $\text{ClO}_2^-$  и соотношения (A7) и (A6) для их концентраций.

Во всех случаях используемые соотношения между концентрациями (A1)–(A11), в которых величины рН и потенциала рассматриваются как известные, позволяют выразить все концентрации  $c_i$  через одну из концентраций, например через  $[\text{Cl}^-]$ . Подстановка этих выражений в уравне-

ние для суммарного числа атомов хлора (14) приводит к нелинейному алгебраическому уравнению третьей степени относительно этой концентрации, которое было решено численными методами для каждого из значений потенциала  $E$ . Затем по формулам (A1)–(A11) вычисляются концентрации остальных компонентов, а также редокс-заряд системы  $Q$ , и средняя степень окисления атомов хлора  $x$  по формулам (15) для выбранного значения потенциала  $E$ .

Численное решение нелинейного уравнения относительно концентрации хлорид-аниона  $[\text{Cl}^-]$  (см. предыдущий абзац) проводилось следующим способом. Правая часть уравнения (14) ( $\sum n_i c_i$ ) представляет сумму концентраций всех компонентов системы  $c_i$  (в зависимости от варианта расчета часть концентраций приравнена к нулю, т.е. исключена из суммирования по  $i$ ) с положительными коэффициентами  $n_i$ , где каждая величина  $c_i$  связана с концентрацией  $[\text{Cl}^-]$  соответствующим соотношением (A1)–(A11) из табл. 2, причем все концентрации  $c_i$  монотонно возрастают при увеличении концентрации  $[\text{Cl}^-]$ . Это означает, что (при любых фиксированных значениях рН и  $E$ ) сумма концентраций  $\sum n_i c_i$  тоже монотонно возрастает при увеличении концентрации  $[\text{Cl}^-]$ , причем сумма равна 0 при нулевой концентрации  $[\text{Cl}^-]$  для любых значений рН и  $E$ . Отсюда следует вывод: при любых значениях глобальных параметров системы (рН,  $E$  и  $c_{\text{tot}}$ ) существует — притом единственное — решение уравнения (14) для  $[\text{Cl}^-]$ , т.е. сумма концентраций  $\sum n_i c_i$  равна  $c_{\text{tot}}$ . Так как при любом ненулевом (положительном) значении  $[\text{Cl}^-]$  остальные концентрации также положительны, указанное единственное решение принадлежит интервалу:  $0 < [\text{Cl}^-] < c_{\text{tot}}$ , поскольку на его левой границе сумма  $\sum n_i c_i$  равна 0, а на правой границе заведомо больше  $c_{\text{tot}}$ .

Для нахождения решения уравнения (14) внутри этого интервала использовался метод бисекции, т.е. деление интервала пополам и вычисление значения суммы  $\sum n_i c_i$  для этого среднего значения  $[\text{Cl}^-]$ , например при  $[\text{Cl}^-] = 1/2 c_{\text{tot}}$  на первом шаге. Если найденное значение суммы больше  $c_{\text{tot}}$ , то решение уравнения надо искать на левой половине интервала, а если значение суммы меньше  $c_{\text{tot}}$ , то корень лежит в правой половине интервала. Далее та же процедура повторяется для нужной половины интервала и т.д. до достижения выбранной точности величины  $[\text{Cl}^-]$  или величины отклонения суммарной концентрации, т.е. разности  $\sum n_i c_i - c_{\text{tot}}$ .

Для другого набора значений глобальных параметров (рН,  $E$  и  $c_{\text{tot}}$ ), например для другого значения потенциала  $E$ , повторяется та же процедура. В результате находится состав системы, т.е.

все включенные в рассмотрение концентрации  $c_i$ , а также редокс-заряд системы  $Q$  и средняя степень окисления атомов хлора  $x$  с помощью соотношений (15) как функции потенциала  $E$  при заданных значениях остальных параметров ( $pH$  и  $c_{tot}$ ).

В области достаточно больших положительных потенциалов концентрация  $[Cl^-]$  становится настолько низкой, что такой расчет делается невозможным из-за ограниченной точности выполняемых численных операций. В этом случае для вычислений используется тот же подход, но с выбором в качестве основного неизвестного концентрации соединения с положительной степенью окисления, например,  $[ClO_3^-]$  для вариантов (д) и (г) или  $[ClO_2]$  для варианта (в). Имеется широкая область промежуточных потенциалов, в которой удается провести расчеты для обоих неизвестных, сравнение результатов которых позволяет проверить идентичность получаемых результатов.

Контроль корректности проведенного расчета осуществлялся вычислением значения суммарной концентрации атомов хлора, а также проверкой выполнения соотношений (A1)–(A11).

Проводя такие вычисления (при фиксированных значениях  $pH$  и  $c_{tot}$ ) для набора всевозможных значений потенциала, удается предсказать зависимость  $x$  от  $E$  (или, что то же,  $E$  от  $x$ , см. рис. 1), а также состава системы от потенциала электрода  $E$  (рис. 3) или от средней степени окисления  $x$  (рис. 2) для каждого варианта эволюции (а)–(д).

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ): грант № 20-63-46041.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chen, R., Trieu, V., Schley, B., Natter, H., J. Kintrup, J., Bulan, A., Weber, R., and Hempelmann, R., Anodic Electrocatalytic Coatings for Electrolytic Chlorine Production: A Review, *Z. Phys. Chem.*, 2013, Bd 227, S. 651. <https://doi.org/10.1524/zpch.2013.0338>
- Crook, J. and Mousavi, A., The chlor-alkali process: A review of history and pollution, *Environmental Forensics*, 2016, vol. 17, no. 3, p. 21. <https://doi.org/10.1080/15275922.2016.1177755>
- Kelsall, G.H., Welham, N.J., and Diaz, M.A., Thermodynamics of  $Cl-H_2O$ ,  $Br-H_2O$ ,  $I-H_2O$ ,  $Au-Cl-H_2O$ ,  $Au-Br-H_2O$  and  $Au-I-H_2O$  systems at 298 K, *J. Electroanal. Chem.*, 1993, vol. 361, no. 1–2, p. 13. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)87034-S](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)87034-S)
- Pourbaix, M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974. Section 20.2 (Chlorine), p. 590–603.
- Vogt, H., Balej, J., Bennett, J.E., Wintzer, P., Sheikh, S.A., Gallone, P., Vasudevan, S., and Pelin, K., *Chlorine Oxides and Chlorine Oxygen Acids, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Ullmann, F., Ed, Berlin: Wiley Online Library, 2010, p. 622. [https://doi.org/10.1002/14356007.a06\\_483.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a06_483.pub2)
- Viswanathan, K. and Tilak, B.V., Chemical, electrochemical, and technological aspects of sodium chlorate manufacture, *J. Electrochem. Soc.*, 1984, vol. 131, no. 7, p. 1551. <https://doi.org/10.1149/1.2115908>
- Wulff, J. and Cornell, A., Cathodic current efficiency in the chlorate process, *J. Appl. Electrochem.*, 2007, vol. 37, p. 181. <https://doi.org/10.1007/s10800-006-9263-3>
- Vacca, A., Mascia, M., Palmas, S., Mais, L., and Rizzardini, S., On the formation of bromate and chlorate ions during electrolysis with boron doped diamond anode for seawater treatment, *J. Chem. Technology & Biotechnology*, 2013, vol. 88, no. 12, p. 2244. <https://doi.org/10.1002/jctb.4095>
- Karlsson, R.K.B. and Cornell, A., Selectivity between Oxygen and Chlorine Evolution in the Chlor-Alkali and Chlorate Processes, *Chem. Rev.*, 2016, vol. 116, no. 5, p. 2982. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00389>
- Wang, T.X. and Margerum, D.W., Kinetics of Reversible Chlorine Hydrolysis: Temperature Dependence and General-Acid/Base-Assisted Mechanisms, *Inorg. Chem.*, 1994, vol. 33, no. 6, p. 1050. <https://doi.org/10.1021/ic00084a014>
- Alves, W.A., Téllez, C.A., Sala, S.O., Santos, P.S., and Faria, R.B., Dissociation and rate of proton transfer of  $HXO_3$  ( $X = Cl, Br$ ) in aqueous solution determined by Raman spectroscopy, *J. Raman Spectroscopy*, 2001, vol. 32, p. 1032. <https://doi.org/10.1002/jrs.794>
- Tarasevich, M.R., Sadkowsky, A., and Yeager, E., *Oxygen Electrochemistry, In Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Horsman, P., Conway, B.E., and Yeager, E., Eds, Boston: Springer, 1983, p. 301.
- Reier, T., Oezaslan, M., and Strasser, P., Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt Catalysts: A Comparative Study of Nanoparticles and Bulk Materials, *ACS Catal.*, 2012, vol. 2, p. 1765. <https://doi.org/10.1021/cs3003098>
- Mussini, T. and Longhi, P., *The Halogens. Bromine, in Standard potentials in aqueous solutions*, Bard, A.J., Parsons, R. and Jordan J., Eds., N.Y.: Marcel Dekker Inc., 1985, p. 78. [https://books.google.ru/books?id=fu-JV1H18KtEC&pg=PA67&hl=ru&source=gbs\\_toc\\_r&ad=4#v=onepage&q&f=false](https://books.google.ru/books?id=fu-JV1H18KtEC&pg=PA67&hl=ru&source=gbs_toc_r&ad=4#v=onepage&q&f=false)
- Lide, D.R., *CRC handbook of chemistry and physics*, vol. 84, N.Y.: CRC press, 2004.
- Skrabal, A. and Schreiner, H., Die Reduktionsgeschwindigkeit der Chlorsäure und Bromsäure, *Mon-*

- atshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 1934, Bd. 65, no. 1, S. 213.  
<https://doi.org/10.1007/bf01522061>
17. Bray, W.C., An oxide of iodine,  $I_2O_2$ , an intermediate compound, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, vol. 52, p. 3580.  
<https://doi.org/10.1021/ja01372a017>
18. Taube, H. and Dodgen, H., Applications of Radioactive Chlorine to the Study of the Mechanisms of Reactions Involving Changes in the Oxidation State of Chlorine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, vol. 71, no. 10, p. 3330.  
<https://doi.org/10.1021/ja01178a016>
19. Lenzi, F. and Rapson, W.H., Effets ioniques spécifiques sur le taux de formation du  $ClO_2$  par la réaction chlorure–chlorate, *Canad. J. Chem.*, 1968, vol. 46, no. 6, p. 979.  
<https://doi.org/10.1139/v68-160>
20. Schmitz, G., Kinetics and mechanism of the iodate–iodide reaction and other related reactions, *Phys. Chemistry Chem. Physics*, 1999, vol. 1, no. 8, p. 1909.  
<https://doi.org/10.1039/a809291e>
21. Sant'Anna, R.T.P., Santos, C.M.P., Silva, G.P., Ferreira, R.J.R., Oliveira, A.P., Côrtes, C.E.S., and Faria, R.B., Kinetics and mechanism of chlorate–chloride reaction, *J. Brazilian Chem. Soc.*, 2012, vol. 23, no. 8, p. 1543.  
<https://doi.org/10.1590/S0103-50532012005000017>
22. Pillai, K.C., Kwon, T.O., Park, B.B., and Moon, I.S., Studies on process parameters for chlorine dioxide production using  $IrO_2$  anode in an un-divided electrochemical cell, *J. Hazardous Mater.*, 2009, vol. 164, nos. 2–3, p. 812.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.090>
23. Pillai, K.C., Kwon, T.O., Park, B.B., and Moon, I.S., Using  $RuO_2$  anode for chlorine dioxide production in an un-divided electrochemical cell, *Water Science & Technology*, 2010, vol. 61, no. 8, p. 2151.  
<https://doi.org/10.2166/wst.2010.131>
24. Tian, M., Li, Y.Y., Sun, H.C., Yang, L.J., and Li, Z.L., Preparation of Chlorine Dioxide by Electrocatalytic Reduction of Sodium Chlorate, *Advanced Mater. Res.*, 2013, vols. 781–784, p. 342.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.781-784.342>
25. Raspi, G. and Pergola, F., Voltammetric behaviour of chlorites and chlorine dioxide on a platinumized-platinum microelectrode with periodical renewal of the diffusion layer and its analytical applications, *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, 1969, vol. 20, no. 3, p. 419.  
[https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(69\)80171-3](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(69)80171-3)
26. Pergola, F., Guidelli, R., and Raspi, G., Potentiostatic study of heterogeneous chemical reactions.  $ClO_2$ – $ClO_2$ –Cl-system on platinumized platinum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, vol. 92, no. 9, p. 2645.  
<https://doi.org/10.1021/ja00712a010>
27. Lipsztajn, M., Electrolytic protection of chlorine dioxide, Patent 4,767,510 (USA), 1988.
28. Sinkaset, N., Nishimura, A.M., Pihl, J.A., and Trogler, W.C., Slow Heterogeneous Charge Transfer Kinetics for the  $ClO_2^-/ClO_2$  Redox Couple at Platinum, Gold, and Carbon Electrodes. Evidence for Nonadiabatic Electron Transfer, *J. Phys. Chem. A*, 1999, vol. 103, no. 49, p. 10461.  
<https://doi.org/10.1021/jp992693f>
29. Gomez-Gonzalez, A., Ibanez, J.G., Vasquez-Medrano, R., Zavala-Araiza, D., and Paramo-Garcia, U., Electrochemical Paired Convergent Production of  $ClO$ , *ECS Trans.*, 2009, vol. 20, no. 1, p. 91.  
<https://doi.org/10.1149/1.3268376>
30. Gomez-Gonzalez, A., Ibanez, J.G., Vasquez-Medrano, R.C., Paramo-Garcia, U., and Zavala-Araiza, D., Cathodic Production of  $ClO_2$  from  $NaClO_3$ , *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, no. 7, p. E113.  
<https://doi.org/10.1149/1.3121588>
31. Schmitz, G. and Rooze, H., Mécanisme des réactions du chlorite et du dioxyde de chlore. 5. Cinétique de la réaction chlorite–bromure, *Canad. J. Chem.*, 1987, vol. 65, no. 3, p. 497.  
<https://doi.org/10.1139/v87-086>
32. Ni, Y. and Yin, G., Disproportionation of Chlorous Acid at a Strong Acidity, *Industrial & Engineering Chem. Res.*, 1998, vol. 37, no. 6, p. 2367.  
<https://doi.org/10.1021/ie970608p>
33. Tolmachev, Y.V., Pyatkovskiy, A., Ryzhov, V.V., Konev, D.V., and Vorotyntsev, M.A., Energy cycle based on a high specific energy aqueous flow battery and its potential use for fully electric vehicles and for direct solar-to-chemical energy conversion, *J. Solid State Electrochem.*, 2015, vol. 19, p. 2711.  
<https://doi.org/10.1007/s10008-015-2805-z>
34. Vorotyntsev, M.A., Antipov, A.E., and Konev, D.V., Bromate anion reduction: novel autocatalytic (EC<sup>+</sup>) mechanism of electrochemical processes. Its implication for redox flow batteries of high energy and power densities, *Pure Appl. Chem.*, 2017, vol. 89, no. 10, p. 1429.  
<https://doi.org/10.1515/pac-2017-0306>
35. Петров, М.М., Локтионов, П.А., Конев, Д.В., Антипов, А.Е., Астафьев, Е.А., Воротынцев, М.А. Эволюция состава анолита при окислительном электролизе серноокислого раствора бромиды натрия. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 95. [Petrov, M.M., Loktionov, P.A., Konev, D.V., Antipov, A.E., Astafiev, E.A., and Vorotyntsev, M.A., Evolution of Anolyte Composition in the Oxidative Electrolysis of Sodium Bromide in a Sulfuric Acid Medium, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 1223.]
36. Petrov, M.M., Konev, D.V., Kuznetsov, V.V., Antipov, A.E., Glazkov, A.T., and Vorotyntsev, M.A., Electrochemically driven evolution of Br-containing aqueous solution composition, *J. Electroanal. Chem.*, 2019, vol. 836, p. 125.  
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.01.070>
37. Петров, М.М., Конев, Д.В., Антипов, А.Е., Карташова, Н.В., Кузнецов, В.В., Воротынцев, М.А. Теоретический анализ изменения состава раствора при анодном электролизе бромиды. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 1307. [Petrov, M.M., Konev, D.V., Antipov, A.E., Kartashova, N.V., Kuznetsov, V.V., and Vorotyntsev, M.A., Theoretical Analysis of Changes in the Solution Composition during Anodic Electrolysis of Bromide, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 1058.]
38. Петров, М.М., Конев, Д.В., Антипов, А.Е., Карташова, Н.В., Кузнецов В.В., Воротынцев, М.А. Теоретический анализ изменения состава системы при окислительном электролизе раствора бромиды



- да: зависимость от pH. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 978. [Petrov, M.M., Konev, D.V., Antipov, A.E., Kartashova, N.V., Kuznetsov, V.V., and Vorotyntsev, M.A., Theoretical Analysis of Changes in the System's Composition in the Course of Oxidative Electrolysis of Bromide Solution: pH Dependence, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 883.]
39. Vorotyntsev, M.A., Konev, D.V., and Tolmachev, Y.V., Electroreduction of halogen oxoanions via autocatalytic redox mediation by halide anions: novel EC" mechanism. Theory for stationary 1D regime, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 173, p. 779. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.099>
40. Modestov, A.D., Konev, D.V., Antipov, A.E., Petrov, M.M., Pichugov, R.D., and Vorotyntsev, M.A., Bromate electroreduction from sulfuric acid solution at rotating disk electrode: experimental study, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 259, p. 655. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.199>
41. Modestov, A.D., Konev, D.V., Tripachev, O.V., Antipov, A.E., Tolmachev, Y.V., and Vorotyntsev, M.A., A Hydrogen–Bromate Flow Battery for Air-Deficient Environments, *Energy Technology*, 2018, vol. 6, p. 242. <https://doi.org/10.1002/ente.201700447>
42. Modestov, A.D., Konev, D.V., Antipov, A.E., and Vorotyntsev, M.A., Hydrogen-bromate flow battery: can one reach both high bromate utilization and specific power?, *J. Solid State Electrochem.*, 2019, vol. 23, p. 3075. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04371-w>
43. Modestov, A.D., Andreev, V.N., Antipov, A.E., and Petrov, M.M., Novel Aqueous Zinc–Halogenate Flow Batteries as an Offspring of Zinc–Air Fuel Cells for Use in Oxygen-Deficient Environment, *Energy Technol.*, 2021, vol. 9, no. 9, p. 1. <https://doi.org/10.1002/ente.202100233>
44. Bergman, M.E.H., Iourtchouk, T., and Rollin, J., The occurrence of bromate and perbromate on BDD anodes during electrolysis of aqueous systems containing bromide: first systematic experimental studies, *J. Appl. Electrochem.*, 2011, vol. 41, no. 9, p. 1109. <https://doi.org/10.1007/s10800-011-0329-5>
45. Sáez, C., Sánchez-Carretero, A., Cañizares, P., and Rodrigo, M.A., Electrochemical synthesis of perbromate using conductive-diamond anodes, *J. Appl. Electrochem.*, 2010, vol. 40, no. 10, p. 1715. <https://doi.org/10.1007/s10800-010-0108-8>
46. Sander, R., *Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry*, Mainz: Max-Planck Institute of Chemistry, 1999. p. 9–10.
47. Harris, D.C., *Exploring Chemical Analysis*, N.Y.: W.H. Freeman, 2009, p. 538.
48. Fabian, I. and Gordon, G., Complex Formation Reactions of the Chlorite Ion, *Inorg. Chem.*, 1991, vol. 30, p. 3785. <https://doi.org/10.1021/ic00019a045>
49. Stanbury, D.M. and Figlar, J.N., Vanishingly slow kinetics of the  $\text{ClO}_2/\text{Cl}^-$  reaction: its questionable significance in nonlinear chlorite reactions, *Coordination Chem. Rev.*, 1999, vol. 187, no. 1, p. 223. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00092-2](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00092-2)