

Б. Б. ДАМАСКИН
О. А. ПЕТРИЙ

ОСНОВЫ
ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ
ЭЛЕКТРО—
ХИМИИ



Б. Б. ДАМАСКИН,
О. А. ПЕТРИЙ

ОСНОВЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебного пособия для студентов химических специальностей высших учебных заведений



МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1978

Рецензенты: проф. И. К. Маршаков (Воронежский ун-т)
и кафедра электрохимии ЛГУ (зав. кафедрой проф. В. И. Кравцов)

Дамаскин Б. Б. и Петрий О. А.

Д 16 Основы теоретической электрохимии. Учеб. пособие
для вузов М.: Высш. школа, 1978.— 239 с., ил.

В первом разделе книги — «Теория электролитов» — излагаются основные закономерности ион-дипольного и ион-ионного взаимодействий в растворах и расплавах электролитов как в условиях равновесия, так и при прохождении электрического тока.

Во втором разделе книги — «Электрохимическая термодинамика и кинетика» — описаны основы электрохимической термодинамики, строение двойного электрического слоя и основные закономерности электрохимической кинетики. Рассмотрены также мембранное равновесие, вопросы биоэлектрохимии и некоторые прикладные аспекты электрохимии. Уделяется внимание современным тенденциям развития теоретической электрохимии и методам изучения электрохимических явлений.

Д $\frac{20503-12}{001(01)-78}$ 48-78

541

Светлой памяти нашего учителя
Александра Наумовича Фрумкина
посвящаем.

ОТ АВТОРОВ

Настоящая книга написана в соответствии с программой раздела электрохимии в общем курсе физической химии для университетов. В ее основу положены лекции, которые последние 15 лет один из авторов читает на химическом факультете Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

При подготовке книги большую помощь нам оказал акад. А. Н. Фрумкин. В беседах с ним был обсужден круг вопросов, которые следовало изложить в основах теоретической электрохимии, а также наиболее целесообразная с методической точки зрения последовательность изложения материала. Мы стремились отразить в книге то представление об электрохимии, путях ее развития, проблемах и практическом применении, которое было высказано А. Н. Фрумкиным в его блестящем «Слове о пользе электрохимии» на XI Менделеевском съезде (Алма-Ата, 1975 г.). Глубокая благодарность А. Н. Фрумкину навсегда останется в наших сердцах.

В данной книге помимо традиционных разделов теоретической электрохимии затронуты проблемы, имеющие большое теоретическое и прикладное значение, но не вошедшие в современные курсы электрохимии. В этом плане можно отметить строение и свойства растворов полиэлектролитов, кинетику ионных реакций в растворе, электрохимические свойства расплавов и твердых электролитов, мембранные равновесия и вопросы биоэлектрохимии, современные представления об элементарном акте ионных и электрохимических реакций, а также ряд новых аспектов прикладной электрохимии. В книге обращено внимание прежде всего на изложение основ теоретической электрохимии, ее фундаментальных понятий и представлений. В то же время мы стремились показать тенденции развития теоретической электрохимии и возможности различных электрохимических методов.

При изложении теоретической электрохимии нами использована система СИ, а также обозначения и терминология, предложенные Комиссией по электрохимии Международного союза по чистой и прикладной химии.

Мы выражаем искреннюю благодарность коллективу кафедры электрохимии Ленинградского государственного университета во главе с заведующим кафедрой проф. В. И. Кравцовым и проф. И. К. Маршакову, проделавшим большую работу по рецензированию нашей книги и высказавшим ряд ценных замечаний. Мы благодарны также проф. Е. А. Укше и докт. хим. наук Б. М. Графову за полезные дискуссии по ряду вопросов, затронутых в книге.

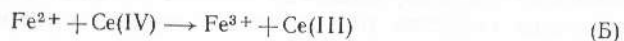
ВВЕДЕНИЕ

Термин «электрохимия» объединяет два вида явлений: электрические и химические. Однако любой химический процесс связан с перегруппировкой заряженных частиц — атомных ядер и электронов, а потому химические и электрические явления, строго говоря, неразделимы. Следовательно, понятие электрохимии как одного из разделов химической науки уже, чем это вытекает из самого термина. Чтобы установить круг тех явлений, которые рассматриваются электрохимией, необходимо остановиться на различии между химической и электрохимической реакциями.

Любую окислительно-восстановительную химическую реакцию можно рассматривать с точки зрения сопряженных процессов окисления и восстановления. Например, в реакции образования воды



атомы кислорода восстанавливаются (принимают электроны), а атомы водорода окисляются (отдают электроны). Если слить растворы солей двухвалентного железа и четырехвалентного церия*, то в химической реакции

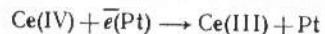


роль окислителя играет ион $\text{Ce}(\text{IV})$, а роль восстановителя — ион Fe^{2+} . Условием химической реакции в приведенных примерах является столкновение реагирующих частиц, а ее физической основой — переход электрона от восстановителя к окислителю на достаточно малом расстоянии между ними.

Реакции (A) и (B) можно осуществить и электрохимическим путем. Для этого окислитель и восстановитель должны быть пространственно разделены, а передача электронов осуществляется при помощи металлических проводников (рис. 1). Пластина из платины, опущенная в раствор с ионами Fe^{2+} , является электродом, который принимает электроны:



Этот электрод называется **анодом**. Электроны по внешней цепи переходят с анода на другой платиновый электрод, погруженный в раствор с ионами $\text{Ce}(\text{IV})$. На этом электроде (**катоде**) происходит реакция восстановления:

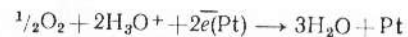


* Ионы церия находятся в растворе в виде комплексных ионов, поэтому их обозначения отличны от обозначений ионов железа.

Таким образом, в сумме двух процессов на катоде и аноде осуществляется реакция (B). Аналогичным образом, подводя кислород и водород к двум платиновым электродам, погруженным в раствор кислоты, можно осуществить и реакцию (A):



на катоде



Физические явления, сопровождающие электрохимические реакции, существенно отличаются от явлений, сопровождающих чисто химические процессы. Так, для электрохимических реакций очень важную роль играет строение границы раздела между электродом и раствором. Существенное значение имеет направленность потоков окислителя и восстановителя к поверхности электродов, а продуктов реакции — от электродов в объем раствора. Важным следствием этих различий является то, что большая часть химической энергии при электрохимическом способе проведения реакции превращается в электрическую энергию, тогда как в условиях постоянного объема вся энергия обычной химической реакции выделяется в виде теплоты. Вследствие характерных особенностей электрохимических процессов электрохимия выделяется в отдельный раздел физической химии. Химическая термодинамика и химическая кинетика изучают физические свойства химических реакций, а электрохимия — физические свойства электрохимических реакций.

Как видно из рис. 1, для осуществления электрохимической реакции необходима некоторая система — **электрохимическая цепь**. Существенные элементы такой цепи — металлические (или полупроводниковые) электроды, проводник второго рода (раствор электролита, его расплав или твердый электролит) и границы раздела фаз: между металлом и электролитом, между двумя различными металлами и между двумя различными электролитами. Закономерности протекания тока в электрохимической цепи, а также закономерности электрохимического равновесия определяются свойствами всех этих элементов. Строение металлов и полупроводников, а также их электропроводность служат объектом изучения физики, а не химии. Объекты изучения электрохимии — ионные системы (проводники второго рода) и границы раздела фаз с точки зрения их структуры и механизма переноса заряженных частиц.

Итак, электрохимия — это раздел химической науки, в котором изучаются физико-химические свойства ионных систем, а также процессы и явления на границах раздела фаз с участием заряженных частиц (электронов или ионов). Электрохимия, таким образом, охва-

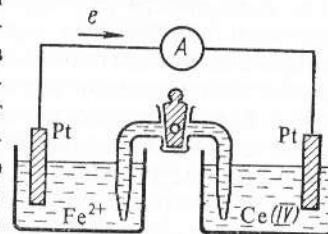


Рис. 1. Схема электрохимической цепи, в которой протекает реакция $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}(\text{IV}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}(\text{III})$

тывает все формы взаимодействия между подвижными заряженными частицами в конденсированных фазах как в состоянии равновесия, так и при протекании реакций на границах раздела и в объеме фаз.

Один из разделов теоретической электрохимии — теория электролитов — занимается изучением как равновесных, так и неравновесных свойств однофазных систем — электролитов. Другой раздел — электрохимическая термодинамика и кинетика — изучает общие условия равновесия на заряженных границах раздела фаз, строение этих границ, механизм и кинетические закономерности перехода заряженных частиц через межфазные границы.

В данной книге не рассматриваются общие свойства растворов и методы определения коэффициентов активности, а излагаются только те особенности растворов электролитов, которые обусловлены присутствием заряженных частиц. Далее, условия электрохимического равновесия выводятся обобщением соотношений химической термодинамики на системы, в которых помимо прочих интенсивных факторов нужно дополнительно учитывать электрическое поле. Наконец, в качестве основы кинетических закономерностей процесса переноса заряженных частиц через границу раздела фаз используются известные уравнения теории активированного комплекса, в которых анализируется физический смысл энергии активации и концентрации реагирующих веществ в специфических условиях электродной реакции.

Возникновение электрохимии, изучающей свойства и закономерности электрохимических цепей, связано с построением первой такой цепи. В 1791 г. итальянский естествоиспытатель Л. Гальвани, изучая физиологические свойства препарированной лягушки, случайно реализовал своеобразную электрохимическую цепь, состоящую из мышцы лягушки и двух различных металлов. В 1800 г. другой итальянский ученый А. Вольта сконструировал первый химический источник тока — «вольтов столб», который состоял из серебряных и оловянных электродов, разделенных пористыми прокладками, смоченными раствором соли. После этого события необычные свойства электрохимических цепей стали предметом изучения новой науки — электрохимии.

Электрохимическая цепь (см. рис. 1) работает как химический источник тока: в ней электрический ток возникает в результате самопроизвольно протекающей реакции (Б). При помощи электрохимической цепи и внешнего источника тока можно осуществлять различные химические превращения в растворе или расплаве электролита. Такая электрохимическая цепь работает как электролизер. Простейший пример электролиза — разложение воды на кислород и водород. И работа химических источников тока, и процессы электролиза имеют большое практическое значение. Теоретическая электрохимия на основе законов, которым подчиняется поведение электрохимических цепей, позволяет сделать рациональный выбор системы и установить наиболее оптимальные режимы работы источника тока или электролизера. Кроме того, электрохимия имеет фундаментальное общетеоретическое значение, поскольку рассматривает закономерности перехода электрона при протекании химических и электрохимических реакций.

Раздел ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ первый

Глава I

КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА СУЩЕСТВОВАНИЯ ИОНОВ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Представление о том, что в растворах электролитов существуют свободные заряженные частицы — ионы, не сразу утвердилось в электрохимии. На первом этапе своего развития электрохимическая наука обходилась без этого представления. Тем не менее уже с начала XIX в. стали появляться теоретические модели, объяснявшие явление электропроводности в проводниках 2-го рода. Первая такая модель была предложена литовским ученым Х. Гротгусом в 1805 г. применительно к процессу электрохимического

разложения воды на водород и кислород. Представив молекулы воды в виде диполей, Х. Гротгус располагал их цепочкой между катодом и анодом электролизера (рис. 2). Далее он предполагал, что при электролизе положительный конец диполя воды, обращенный к катоду, отщепляется и из него образуется водород. Аналогичным образом происходит отщепление отрицательного конца диполя, обращенного к аноду, с образованием кислорода.

После этого происходит перегруппировка положительных и отрицательных концов диполей в цепи, как это показано пунктиром на рис. 2. Получающаяся при этом новая цепь диполей оказывается ориентированной против внешнего электрического поля, а потому диполи переориентируются. После пополнения числа диполей за счет молекул воды из объема раствора восстанавливается первоначальная цепь и процесс повторяется. Хотя, как выяснилось впоследствии, такой «эстафетный» механизм электропроводности имеет много общего с механизмом переноса тока ионами H_3O^+ и OH^- , для большинства электролитов он оказался неприменимым.

Существенный шаг к современному представлению о строении растворов электролитов был сделан М. Фарадеем в 30-х годах XIX в. Фарадей один из первых указал на возможность диссоциации электролита на ионы. Однако, по мнению Фарадея, это явление происходит только под влиянием электрического поля. Отсюда и буквальный смысл термина «электролит», предложенного Фарадеем, который в переводе

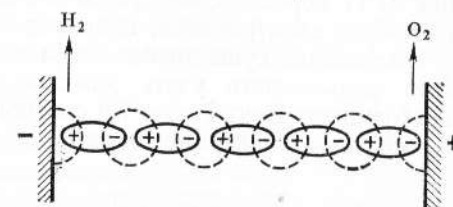


Рис. 2. Механизм электропроводности по Гротгусу

с греческого означает «разлагаемый электричеством». Возникшие в результате такого разложения ионы (в буквальном смысле «скитальцы» или «странники»), устремляясь к электродам под действием электростатического взаимодействия, переносят ток через раствор. В дальнейшем оказалось, что представления Фарадея об образовании ионов под действием электрического поля оправдываются в растворах слабых электролитов при очень больших напряженностях поля. Так, например, при напряженности поля $X \sim 50$ МВ/м диссоциация слабого электролита становится практически полной. Однако частично или полностью диссоциация электролита в растворе происходит и без всякого наложения поля. Об этом свидетельствуют следующие группы явлений, обнаруженные различными исследователями при изучении растворов электролитов.

1. *Осмотическое давление.* Как следует из теории растворов, в достаточно разбавленных растворах осмотическое давление π связано с молярной концентрацией c уравнением

$$\pi = cRT, \quad (1.1)$$

где R — газовая постоянная; T — абсолютная температура. Для растворов неэлектролитов, например для раствора сахара в воде, уравнение (1.1) хорошо согласуется с экспериментальными данными. Для растворов электролитов, например NaCl, экспериментальное значение π оказывается существенно больше рассчитанного по уравнению (1.1). Для формального учета этого явления был введен изотонический коэффициент Вант-Гоффа i и соотношение для осмотического давления в растворах электролитов записывали следующим образом:

$$\pi = icRT, \quad (1.2)$$

где $i > 1$. Сопоставление формул (1.1) и (1.2) наталкивало на мысль, что общее число частиц в растворах электролитов выше, чем в растворах неэлектролитов той же молярной концентрации.

2. *Давление пара над растворами.* Растворенное вещество снижает давление паров жидкости над раствором по сравнению с чистым растворителем (Δp). В достаточно разбавленном растворе Δp можно считать по формуле

$$\Delta p = \frac{p_0 M_0}{1000} c, \quad (1.3)$$

где p_0 — давление пара над чистым растворителем; M_0 — молекулярная масса растворителя.

Как и в опытах по осмотическому давлению, экспериментальные значения Δp в растворах электролитов заметно превышают рассчитанные по формуле (1.3), в то время как для растворов неэлектролитов наблюдается хорошее согласие теории и опыта. Предположение о большем числе частиц в растворе электролита, т. е. введение в формулу (1.3) коэффициента $i > 1$, позволило устранить это противоречие.

3. *Криоскопические и эбулиоскопические измерения.* Добавление растворенного вещества вызывает понижение температуры замерзания ($\Delta T_{\text{зам}}$) и повышение температуры кипения ($\Delta T_{\text{кип}}$) раствора по сравнению с чистым растворителем. В достаточно разбавленных растворах

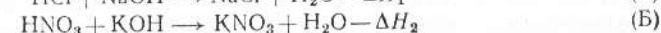
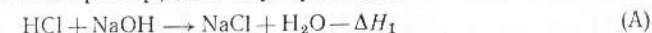
величины $\Delta T_{\text{зам}}$ и $\Delta T_{\text{кип}}$ можно связать с числом растворенных частиц:

$$\Delta T_{\text{зам}} = \frac{RT_{\text{пл}}^2 M_0}{1000 \Delta H_{\text{пл}}} c, \quad (1.4)$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_{\text{кип}}^2 M_0}{1000 \Delta H_{\text{пар}}} c, \quad (1.5)$$

где $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кип}}$ — температуры плавления и кипения растворителя; $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{пар}}$ — скрытые теплоты его плавления и парообразования. Измерения температуры замерзания и температуры кипения растворов электролитов показали, что $\Delta T_{\text{зам}}$ и $\Delta T_{\text{кип}}$ заметно превышают рассчитанные по формулам (1.4) и (1.5), а также экспериментальные данные для растворов неэлектролитов тех же молярных концентраций.

4. *Тепловой эффект реакции нейтрализации.* Тепловой эффект реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием в разбавленных растворах практически не зависит от химической природы кислот и оснований. Например, для двух реакций



изменения энтальпии одинаковы: $\Delta H_1 = \Delta H_2 = 57,3$ кДж/моль (при 20°C), хотя природа реагирующих веществ и продуктов реакции совершенно различна (за исключением получающейся в результате обеих реакций воды). В то же время представление о диссоциации кислот и оснований позволило бы свести реакции (A) и (B) к одному и тому же процессу,



который сопровождается вполне определенным тепловым эффектом.

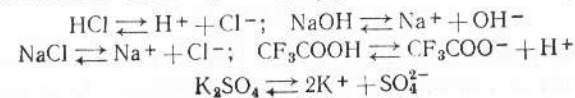
5. *Параллелизм между каталитическим действием кислот и их электропроводностью.* Чем больше электропроводность кислоты при данной концентрации, тем более сильный каталитический эффект она оказывает на процесс гидролиза сложных эфиров. Этот параллелизм нельзя было объяснить с точки зрения теории Фарадея, поскольку, согласно этой теории, электропроводность связана с возникновением ионов под действием электрического поля, тогда как гидролиз эфиров исследуется в отсутствие поля. С другой стороны, при допущении о самопроизвольной диссоциации кислот и электропроводность раствора кислоты, и ее каталитическое действие можно связать с одним общим фактором — концентрацией ионов водорода.

Рассмотренные экспериментальные факты послужили основой для теории электролитической диссоциации, которая была сформулирована в 1887 г. С. Аррениусом.

2. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ АРРЕНИУСА

Теория Аррениуса включала следующие основные положения.

1. При растворении молекулы неорганических и органических кислот, оснований и солей диссоциируют на ионы. Например:



Ионы представляют собой заряженные частицы, которые состоят или из отдельных атомов, или из группы атомов. Предполагалось, что ионы в растворе ведут себя подобно молекулам идеального газа, т. е. не взаимодействуют друг с другом. Физические причины, которые приводят к диссоциации электролитов, в теории Аррениуса не рассматривались. Не обсуждался также и вопрос о том, почему заряженные частицы, на которые должны были бы распространяться законы электростатики, не взаимодействуют друг с другом в растворах.

2. Диссоциация молекул на ионы является неполной, т. е. не все молекулы электролита, а лишь некоторая их доля α , названная степенью диссоциации, распадается на ионы; доля молекул, равная $(1-\alpha)$, остается недиссоциированной. Таким образом, если при диссоциации одной молекулы электролита образуется ν ионов, то концентрация ионов в растворе оказывается равной $\nu\alpha c$, а концентрация недиссоциированных молекул $-(1-\alpha)c$. Следовательно, общая молярная концентрация частиц в растворе составит $(1-\alpha)c + \nu\alpha c = c[1 + \alpha(\nu-1)]$. Выражение $[1 + \alpha(\nu-1)]$ показывает, во сколько раз увеличивается общая молярная концентрация частиц в растворе за счет диссоциации электролита, т. е. эквивалентно по своему физическому смыслу изотоническому коэффициенту Вант-Гоффа. Поэтому по теории Аррениуса

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1). \quad (1.6)$$

Поскольку $\nu > 1$, а $\alpha > 0$, то $i > 1$ и уравнение (1.6) позволяет дать разумное объяснение экспериментальным данным по осмотическому давлению, по изменению давления пара над растворами, а также по снижению температуры замерзания и по повышению температуры кипения в растворах электролитов.

3. К процессу электролитической диссоциации применим закон действия масс. Так, если в результате диссоциации молекулы электролита MA получается один катион и один анион $MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$, то

$$[MA] = c(1-\alpha); [M^+] = [A^-] = \alpha c$$

и для константы электролитической диссоциации K по теории Аррениуса получаем следующее выражение:

$$K = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}. \quad (1.7)$$

Поскольку обратная величина молярной концентрации $V=1/c$ называется разведением, то уравнение (1.7) или аналогичное уравнение с заменой $c=1/V$ называется законом разведения Оствальда.

По теории Аррениуса константа K является постоянной для данного электролита. Поэтому по уравнению (1.7) можно рассчитать степень диссоциации в зависимости от концентрации электролита. Решая квадратное уравнение и учитывая, что $\alpha > 0$, получаем

$$\alpha = (\sqrt{K^2 + 4Kc} - K) / 2c. \quad (1.8)$$

Как следует из уравнения (1.8), при $c \rightarrow 0$ или при $K \rightarrow \infty$ $\alpha \rightarrow 1$, т. е. электролит становится полностью диссоциированным. С другой стороны,

при малых константах диссоциации и при не очень низких концентрациях электролита, когда $K^2 \ll 4Kc$,

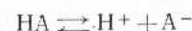
$$\alpha \approx \sqrt{K/c}. \quad (1.9)$$

Соотношения (1.7) — (1.9) применимы только для растворов симметричных бинарных электролитов, когда одна молекула электролита дает один катион и один анион. Если же электролит имеет несимметричный валентный тип или имеется смесь электролитов, то математические соотношения, описывающие закон действия масс, согласно теории Аррениуса, и вытекающие из них следствия усложняются.

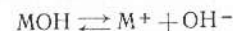
Теория Аррениуса позволила легко трактовать любые явления, связанные с ионными равновесиями, и легла, таким образом, в основу качественного и количественного анализа.

3. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

На основе теории Аррениуса была сформулирована первая теория кислот и оснований, согласно которой кислотой (НА) является соединение, диссоциирующее на ионы водорода и кислотного остатка:



а основанием (МОН) — соединение, диссоциирующее на катионы металла и анионы гидроксила:



Таким образом, реакция нейтрализации сводится всегда к взаимодействию ионов H^+ и OH^- и в разбавленных растворах сильных кислот и оснований должна характеризоваться постоянством теплового эффекта независимо от природы кислоты и щелочи. Теория Аррениуса была широко применена к трактовке различных кислотно-основных равновесий. Для процессов диссоциации кислоты НА и основания МОН закон разведения Оствальда можно записать в виде (1.7), где K обозначает так называемую кажущуюся константу диссоциации соответственно кислоты (K_A) или основания (K_B):

$$K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}, \quad (1.10)$$

$$K_B = \frac{[M^+][OH^-]}{[MOH]} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}. \quad (1.11)$$

Так как $[H^+] = \alpha c$ и $[OH^-] = \alpha c$, то, используя уравнение (1.8), имеем

$$[H^+] = \frac{\sqrt{K_A^2 + 4K_A c} - K_A}{2}, \quad (1.12)$$

$$[OH^-] = \frac{\sqrt{K_B^2 + 4K_B c} - K_B}{2}. \quad (1.13)$$

При $K_A^2 \ll 4K_A c$ или $K_B^2 \ll 4K_B c$, т. е. при малых K_A и K_B и не слишком малых c ,

$$[H^+] \approx \sqrt{K_A c}, \quad (1.14)$$

$$[OH^-] \approx \sqrt{K_B c}. \quad (1.15)$$

Логарифм концентрации ионов водорода, взятый с обратным знаком, называется рН раствора (С. Сёренсен):

$$pH = -\lg[H^+]. \quad (1.16)$$

Соответственно этому были введены показатели диссоциации кислоты и основания:

$$pK_A = -\lg K_A, \quad (1.17)$$

$$pK_B = -\lg K_B. \quad (1.18)$$

Применение теории Аррениуса к воде, которая относится к числу очень слабых электролитов и диссоциирует по уравнению $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$, позволяет записать

$$K' = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}. \quad (1.19)$$

Так как для воды $\alpha \ll 1$ и $[H_2O]$ практически постоянна, то получаем

$$K_w = [H^+][OH^-] = K' [H_2O] = c^2 \alpha^2, \quad (1.20)$$

где константа K_w , зависящая от температуры, называется ионным произведением воды. Ниже приведены величины $pK_w = -\lg K_w$ при различных температурах:

$t, ^\circ C$	0	10	20	25	30	40	50	60
$-\lg K_w$	14,943 ₆	14,534 ₉	14,166 ₆	13,996 ₅	13,833 ₀	13,534 ₈	13,261 ₇	13,017 ₁

При 20—25°C в первом приближении принимают $pK_w \approx 14$. Из температурной зависимости pK_w , воспользовавшись уравнением изохоры реакции, можно вычислить тепловой эффект диссоциации воды. При 20°C он равен 57,3 кДж/моль. Эта величина практически совпадает с экспериментально найденной теплотой нейтрализации сильной кислоты сильным основанием в водных растворах, поскольку протекающая при этом реакция обратна процессу диссоциации воды.

Соли, образованные слабыми кислотами или (и) слабыми основаниями, подвергаются в водных растворах гидролизу. Для соли слабой кислоты и сильного основания реакция гидролиза протекает по уравнению $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$ и характеризуется константой гидролиза

$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}, \quad (1.21)$$

поскольку $[H_2O] = \text{const}$. Используя уравнения (1.10) и (1.20), можно записать

$$K_h = K_w / K_A. \quad (1.22)$$

Уравнение (1.22) показывает, что константа гидролиза тем больше, чем слабее кислота. Если долю ионов, подвергнувшихся гидролизу, обозначить через v (степень гидролиза), то $[A^-] = c(1-v)$; $[OH^-] = [HA] = cv$ и

$$K_h = v^2 c / (1-v). \quad (1.23)$$

Таким образом,

$$[OH^-] = cv = \frac{-K_h + \sqrt{K_h^2 + 4K_h c}}{2} = \frac{-K_w + \sqrt{K_w^2 + 4K_w K_A c}}{2K_A}. \quad (1.24)$$

При очень низкой концентрации соли, когда $K_w \gg K_A c$;

$$\sqrt{K_w^2 + 4K_w K_A c} \approx K_w \left(1 + \frac{2K_A c}{K_w}\right) \text{ и } [OH^-] \approx c,$$

т. е. гидролиз оказывается полным. Подобные соотношения можно получить и для гидролиза соли сильной кислоты и слабого основания, когда уравнение гидролиза имеет вид



а константа гидролиза

$$K_h = \frac{[MOH][H^+]}{[M^+]} = \frac{K_w}{K_B}. \quad (1.25)$$

Вследствие сильной зависимости K_w от температуры с ростом последней заметно возрастают константы гидролиза и степень гидролиза.

По теории Аррениуса могут быть рассчитаны кривые нейтрализации, характеризующие изменение рН раствора при нейтрализации кислоты или основания. Рассмотрим кривые нейтрализации для буферного раствора, состоящего из слабой кислоты HA и ее соли с сильным основанием. Буферность такого раствора обусловлена тем, что добавляемые ионы водорода связываются анионами соли, а добавляемые ионы гидроксила удаляются за счет нейтрализации недиссоциированных молекул кислоты: $OH^- + HA \rightleftharpoons H_2O + A^-$. В результате при некотором соотношении концентрации соли и кислоты рН системы при добавлении кислоты или щелочи изменяется незначительно.

Буферный раствор можно приготовить добавлением щелочи MOH к раствору слабой кислоты HA . Пусть исходная концентрация HA равна a , добавленное в раствор количество щелочи MOH — b . Образующаяся при этом соль MA диссоциирована полностью, и всегда выполняется равенство

$$a = [HA] + [A^-]. \quad (1.26)$$

По условию электронейтральности раствора

$$[M^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-]$$

или

$$b + [H^+] = [A^-] + [OH^-]. \quad (1.27)$$

Так как константа диссоциации кислоты

$$K_A = [H^+][A^-]/[HA], \quad (1.28)$$

то, подставляя в (1.28) выражение для $[HA]$ из (1.26), получим

$$[A^-] = aK_A / (K_A + [H^+]). \quad (1.29)$$

Из уравнений (1.29), (1.27) и равенства $[OH^-] = K_w/[H^+]$ следует

$$b = \frac{aK_A}{K_A + [H^+]} - [H^+] + \frac{K_w}{[H^+]}. \quad (1.30)$$

Используя определение $pH = -\lg[H^+]$, из уравнения (1.30) находим

$$pH = \frac{db}{d(pH)} = 2,303 \left\{ \frac{aK_A [H^+]}{(K_A + [H^+])^2} + [H^+] + \frac{K_w}{[H^+]^2} \right\}. \quad (1.31)$$

где β — буферная емкость системы. Она показывает, какое количество сильного основания необходимо добавить, чтобы изменить рН раствора на единицу. В области наиболее эффективного буферного действия справедливо более простое уравнение:

$$\beta = 2,303 \frac{aK_A [H^+]}{(K_A + [H^+])^2}, \quad (1.32)$$

из которого следует, что буферная емкость пропорциональна общей концентрации раствора. Значение рН, при котором буферная емкость максимальна, можно найти, продифференцировав уравнение (1.31) по рН и приравняв результат нулю:

$$\frac{d^2\beta}{d(pH)^2} = (2,303)^2 aK_A \left\{ \frac{2[H^+]^2}{(K_A + [H^+])^3} - \frac{[H^+]}{(K_A + [H^+])^2} \right\} = 0. \quad (1.33)$$

Отсюда видно, что буферная емкость максимальна при $K_A = [H^+]$ или $pK_A = pH$. При этом

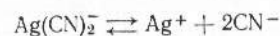
$$\beta = \frac{2,303}{4} a. \quad (1.34)$$

Равенство $pH = pK_A$ достигается при равенстве количеств кислоты и соли в растворе.

На основе теории Аррениуса было сформулировано понятие о произведении растворимости L_s для труднорастворимых соединений типа $M_{v+}A_{v-}$:

$$L_s = [M^{z+}]^v + [A^{z-}]^v - \quad (1.35)$$

и объяснено уменьшение растворимости при добавлении в раствор веществ, имеющих общий ион с $M_{v+}A_{v-}$. Иногда это правило нарушается вследствие образования комплексных соединений. Так, растворимость цианида серебра $AgCN$ повышается в присутствии избытка цианида калия, так как при этом образуется ион $Ag(CN)_2^-$ и устанавливается равновесие:



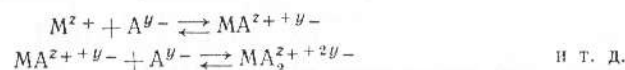
В общем случае реакцию комплексообразования можно представить в виде



и ввести константу устойчивости комплекса $M_qA_r^{qz+ + ry-}$:

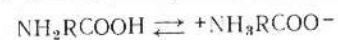
$$K_i = \frac{[M_qA_r^{qz+ + ry-}]}{[M^{z+}]^q [A^{y-}]^r}. \quad (1.36)$$

Часто комплексообразование протекает ступенчато:

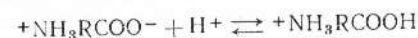


причем каждая из таких стадий может быть охарактеризована своей константой устойчивости.

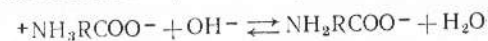
Существует группа соединений, в молекулах которых содержатся кислотные и основные группы. Такие соединения называются амфотерными электролитами или амфолитами. Классический пример амфолитов — аминокислоты жирного ряда $NH_2R\text{COOH}$. В водном растворе аминокислот в результате внутренней ионизации образуются цвиттерионы (двойные или диполярные ионы, амфионы):



При добавлении сильной кислоты к раствору аминокислоты происходит реакция

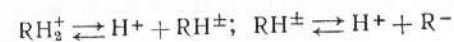


а при добавлении сильной щелочи — реакция



Таким образом, основные свойства аминокислоты обусловлены группой — COO^- , а кислотные — группой — NH_3^+ .

Обозначим амфион через RH^\pm ; катион, образующийся в кислом растворе, — через RH_2^+ , а анион, образующийся в щелочном растворе, — через R^- . Ионные равновесия в растворах амфолитов удобно рассматривать с точки зрения последовательной диссоциации двухосновной кислоты RH_2^+ :



и охарактеризовать эти две стадии соответствующими константами диссоциации:

$$K_1 = [H^+][RH^\pm]/[RH_2^+]; \quad K_2 = [H^+][R^-]/[RH^\pm]. \quad (1.37)$$

По условию электронейтральности

$$[H^+] + [RH_2^+] = [R^-] + [OH^-] \quad (1.38)$$

(ионы OH^- всегда присутствуют в растворе наряду с ионами H^+). Подставив $[RH_2^+]$ и $[R^-]$ из уравнений (1.37) в уравнение (1.38), получим

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 [RH^\pm] + K_1 K_w}{K_1 + [RH^\pm]}}. \quad (1.39)$$

Если $[RH_2^+] = [R^-]$, то амфолит находится в своей изоэлектрической точке. При этом согласно (1.37)

$$[H^+]^2 = K_1 K_2, \quad \text{или} \quad [H^+] = \sqrt{K_1 K_2}. \quad (1.40)$$

т. е. рН раствора в изоэлектрической точке можно вычислить по уравнению

$$pH = \frac{1}{2} pK_1 + \frac{1}{2} pK_2. \quad (1.41)$$

4. НЕДОСТАТКИ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

Наряду с рассмотренными положительными сторонами теория Аррениуса имела два существенных недостатка. Первый недостаток был связан с тем, что данная теория игнорировала взаимодействие ионов с диполями воды или другого растворителя, т. е. ион — дипольное взаимодействие. А именно это взаимодействие, как показано далее, является физической основой образования ионов в растворе при растворении электролита. Таким образом, без учета ион — дипольного взаимодействия нельзя было объяснить процесс образования ионов и устойчивость ионных систем. И теория Аррениуса оставляла открытым вопрос о причинах электролитической диссоциации.

Второй недостаток теории Аррениуса был связан с игнорированием ион — ионного взаимодействия. Ионы рассматривались как частицы идеального газа, а следовательно, не учитывалось обусловленное кулоновскими силами притягательное взаимодействие катионов и анионов и отталкивательное взаимодействие одноименно заряженных ионов. Пренебрежение ион — ионным взаимодействием, совершенно непонятное с физической точки зрения, приводило к нарушению количественных соотношений теории Аррениуса. Так, например, строгая проверка уравнения (I.7) показывала, что константа диссоциации K не остается постоянной, а изменяется с концентрацией электролита. Наиболее отчетливо этот эффект проявляется в растворах сильных электролитов, истинная степень диссоциации которых α близка к единице (так называемая «аномалия сильных электролитов»). Но даже в растворах слабой уксусной кислоты зависимость K от концентрации CH_3COOH значительно превосходит возможные ошибки измерений. Ниже приведены константы диссоциации K для водных растворов KCl и CH_3COOH при 25°C:

c_{KCl} , моль/л	0,0001	0,001	0,01	0,1
K_{KCl} , моль/л	0,0128	0,0455	0,1510	0,5349
$c_{\text{CH}_3\text{COOH}}$, моль/л	0,001	0,02	0,1	0,2
$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot 10^5$, моль/л	1,751	1,740	1,700	1,653

Нарушение количественных соотношений теории Аррениуса из-за пренебрежения ион — ионным взаимодействием проявляется также в том, что различные методы определения степени диссоциации α дают несовпадающие результаты. Так, α можно рассчитать по уравнению (I.6), зная изотонический коэффициент Вант-Гоффа. Далее, поскольку электропроводность раствора зависит от концентрации свободных ионов и, следовательно, от степени диссоциации, то α можно определить по измерению электропроводности. Наконец, как следует из электрохимической термодинамики, разность потенциалов на концах равновесной электрохимической цепи связана с концентрацией ионов, участвующих в установлении электрохимического равновесия. Поэтому иногда степень диссоциации α можно было рассчитать по измерениям разности потенциалов соответствующей цепи. Расхождения в величинах α , рассчитанных тремя указанными методами, оказываются весь-

ма существенными, особенно для растворов сильных электролитов. Для концентрированных растворов сильных электролитов последний метод иногда приводит к не имеющим физического смысла значениям $\alpha > 1$.

Игнорирование взаимодействия частиц растворенного вещества между собой и с молекулами растворителя являлось основным объектом критики теории Аррениуса. В частности, в противоположность С. Аррениусу и Я. Вант-Гоффу, которые рассматривали растворы как механическую смесь молекул воды с молекулами и ионами электролита, Д. И. Менделеев говорил о химическом взаимодействии между растворенным веществом и растворителем, за счет которого образуются «жидкие непрочные соединения в состоянии диссоциации». Попытки количественно учесть ион — дипольное и ион — ионное взаимодействие привели к формированию современных теорий растворов электролитов.

Если в раствор ввести большой избыток постороннего электролита (так называемого фона), который не участвует непосредственно в ионных равновесиях, то в этих условиях основные соотношения теории Аррениуса выполняются с очень хорошей степенью приближения. Метод введения избытка индифферентного электролита был предложен Я. Брэнстедом и получил название метода постоянной ионной среды.

Глава II

ИОН — ДИПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

1. МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Термин «электролитическая диссоциация» подразумевает образование ионов в растворе при распаде нейтральных молекул растворимого вещества. Однако фактически часто ионы существуют уже до растворения*. Так, например, твердый хлорид натрия представляет собой кристалл, построенный из ионов Na^+ и Cl^- . При растворении NaCl происходит разрушение кристалла за счет взаимодействия ионов с диполями растворителя. Чтобы доказать это, нужно рассчитать энергию, необходимую для разрушения кристаллической решетки, и сопоставить ее с энергией сольватации, т. е. с выигрышем энергии за счет взаимодействия ионов с растворителем. Если эти энергии окажутся одного порядка, то вывод о разрушении кристаллической решетки соли за счет ион — дипольного взаимодействия можно считать правильным.

В ряде случаев раствор электролита действительно получается при растворении вещества, состоящего из нейтральных молекул**.

* Вещества, содержащие ионы в исходном состоянии, иногда называют ионофорами.

** Вещества, образующие ионы лишь при растворении, называют ионгенами.

Так, например, при растворении в воде газообразного хлористого водорода получается раствор сильного электролита — соляной кислоты. Однако и здесь дело сводится не к диссоциации молекул HCl, а к их химическому взаимодействию с молекулами воды



при котором протон переходит от молекулы HCl к молекуле H₂O с образованием иона гидроксония. Кроме того, образовавшиеся ионы H₃O⁺ и Cl⁻ вступают в ион — дипольное взаимодействие с избыточными молекулами воды. Таким образом, при образовании раствора соляной кислоты энергия, необходимая для разрыва химической связи H—Cl (она составляет 432 кДж/моль), компенсируется энергией связи протона с молекулой воды в ионе гидроксония и энергией гидратации ионов H₃O⁺ и Cl⁻.

Таковы два основных механизма образования растворов электролитов.

2. ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Энергия кристаллической решетки представляет собой работу, которую нужно затратить для разрушения решетки, т. е. для разведения составляющих ее ионов на бесконечно большое расстояние в вакууме. Энергия кристаллической решетки рассчитывается на моль исследуемого вещества. Для оценки этой энергии воспользуемся модельным методом, который был предложен М. Борном. Рассмотрим два противоположно заряженных иона, составляющих данную кристаллическую решетку, которые имеют абсолютные заряды z_1e_0 и z_2e_0 и

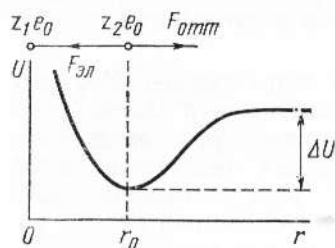


Рис. 3. К расчету энергии взаимодействия двух ионов

находятся друг от друга на расстоянии r . Силу электростатического взаимодействия (притяжения) между этими ионами можно определить по закону Кулона:

$$F_{эл} = -\frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi \epsilon_0 r^2}, \quad (11.1)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума ($\epsilon_0 = 0,88542 \times 10^{-12}$ Ф/м). Можно предположить, что первый ион закреплен в положении $r=0$, а сила $F_{эл}$ действует на второй ион в направлении первого иона (рис. 3). Поскольку направление силы $F_{эл}$ противоположно направлению оси r , то $F_{эл} < 0$. Одновременно на ионы действует сила отталкивания $F_{отт}$, обусловленная взаимодействием электронных оболочек и не позволяющая ионам бесконечно близко подойти друг к другу.

Предположим, что сила $F_{отт}$ также приложена ко второму иону (рис. 3). Поскольку направление этой силы совпадает с направлением оси r , то $F_{отт} > 0$. Силу $F_{отт}$ можно представить в виде

$$F_{отт} = \frac{B}{r^n + 1}, \quad (11.2)$$

где B и n — константы, причем $n > 1$. Таким образом, суммарная сила взаимодействия ионов

$$F = F_{эл} + F_{отт} = -\frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi \epsilon_0 r^2} + \frac{B}{r^n + 1}. \quad (11.3)$$

По определению, $F = -dU/dr$, где U — потенциальная энергия системы. Поэтому, интегрируя величину F от равновесного расстояния (r_0) между ионами в кристаллической решетке до $r = \infty$, можно найти изменение потенциальной энергии ΔU , соответствующее удалению двух рассматриваемых ионов на бесконечно большое расстояние (рис. 3):

$$\Delta U = -\int_{r_0}^{\infty} \left(-\frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi \epsilon_0 r^2} + \frac{B}{r^n + 1} \right) dr = \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi \epsilon_0 r_0} - \frac{B}{nr_0^n}. \quad (11.4)$$

Константу B можно рассчитать по уравнению (11.3), так как в равновесном состоянии, когда $r=r_0$, $F=0$. Следовательно,

$$B = z_1 z_2 e_0^2 r_0^{n-1} / 4\pi \epsilon_0$$

и уравнение (11.4) можно переписать в виде

$$\Delta U = \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi \epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right). \quad (11.5)$$

Формула (11.5) получена для одной пары ионов. Чтобы перейти к энергии кристаллической решетки, рассчитываемой на моль вещества, необходимо умножить ΔU на число Авогадро N_A и учесть взаимодействие между всеми ионами, которое определяется их взаимным расположением в объеме решетки. Последняя поправка эквивалентна введению еще одного множителя A — константы Маделунга, которая рассчитывается, как сумма ряда, и зависит от типа кристаллической решетки. Например, для хлорида натрия

$$A = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots = 1,7476.$$

Таким образом, модель Борна для энергии кристаллической решетки приводит к формуле

$$\Delta G = N_A A \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi \epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right). \quad (11.6)$$

Рентгеноструктурный анализ позволяет установить геометрию кристаллов и определить параметры A и r_0 . Константа n обычно рассчитывается из данных по сжимаемости кристаллов по формуле

$$n = 1 + 18r_0^4 / \beta A e_0^2, \quad (11.7)$$

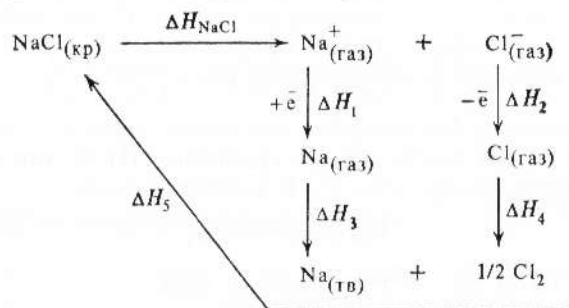
где β — коэффициент сжимаемости. Для NaCl было получено $n=7,5$; для других солей значение n колеблется в пределах от 5 до 12.

Расчет по формуле (II.6) показывает, что для хлорида натрия энергия кристаллической решетки составляет

$$\Delta G_{\text{NaCl}} = \frac{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,7476 (1,6022 \cdot 10^{-10})^2}{4 \cdot 3,14 \cdot 0,88542 \cdot 10^{-11} (0,95 + 1,81) \cdot 10^{-10}} \left(1 - \frac{1}{7,5}\right) = 7,624 \cdot 10^8 \text{ Дж/моль} \approx 762 \text{ кДж/моль.}$$

Столь же значительные величины получаются и для других солей.

Для оценки точности формулы (II.6) представляет интерес сопоставить ΔG_{NaCl} с изменением энтальпии в ходе разрушения кристаллической решетки хлорида натрия ΔH_{NaCl} . Величину ΔH_{NaCl} можно определить при помощи следующего термодинамического цикла:



Значение ΔH_1 в первом приближении можно приравнять потенциалу ионизации натрия, взятому с обратным знаком. Изменение энтальпии ΔH_2 также приближенно определяется сродством к электрону атома хлора. Величина ΔH_3 соответствует тепловому эффекту при конденсации газообразного натрия, а ΔH_4 — тепловому эффекту при рекомбинации атомов хлора. Наконец, ΔH_5 равно тепловому эффекту при сжигании металлического натрия в атмосфере газообразного хлора. Экспериментально было найдено, что $\Delta H_1 = -496$; $\Delta H_2 = 365$; $\Delta H_3 = 109$; $\Delta H_4 = -121$ и $\Delta H_5 = -411$ кДж/моль. Поскольку в замкнутом термодинамическом цикле по закону Гесса $\sum \Delta H_i = 0$, то

$$\Delta H_{\text{NaCl}} = -(\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5) = 772 \text{ кДж/моль.}$$

Учитывая данные по теплоемкости хлорида натрия, можно оценить произведение $T\Delta S$, которое при 25°C составляет приблизительно 15 кДж/моль. Таким образом, для энергии кристаллической решетки NaCl получаем $\Delta G_{\text{NaCl}} = 757$ кДж/моль, что хорошо согласуется с величиной, рассчитанной по формуле (II.6). В табл. 1 представлены данные по изменению энтальпии при разрушении кристаллических решеток ряда галогенидов щелочных металлов.

Итак, образование ионов при разрушении кристаллической решетки требует затраты очень большой энергии. Если бы эта энергия не компенсировалась энергией сольватации, то степень диссоциации практически равнялась бы нулю. Константа диссоциации NaCl в водном растворе при этом составила бы

$$K = c_{\text{H}_2\text{O}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{NaCl}}}{RT}\right) \approx \frac{1000}{18} \exp\left(-\frac{744 \cdot 1000}{8,315 \cdot 298}\right) \approx 10^{-128,8} \text{ моль/л}$$

Таблица 1

ΔH кристаллических решеток галогенидов щелочных металлов при 25°C

Катион	ΔH , кДж/моль			
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Na ⁺	911	772	741	—
K ⁺	810	702	678	637
Rb ⁺	780	—	658	621
Cs ⁺	744	—	—	604

и, следовательно, согласно формуле (I.9) степень диссоциации для 0,01 M раствора

$$\alpha \approx \sqrt{K/c} = \sqrt{10^{-128,8} \cdot 10^2} \approx 10^{-63,4}.$$

Этот результат показывает, что возражения противников теории Аррениуса, игнорировавшей ион — дипольное взаимодействие, были вполне обоснованными.

3. ЭНЕРГИЯ СОЛЬВАТАЦИИ

Энергия сольватации представляет собой выигрыш в энергии, который получается при перенесении моля исследуемых ионов из вакуума в данный растворитель. При этом предполагается, что такой выигрыш энергии не включает электростатического взаимодействия ионов, которое неизбежно сказалось бы уже при введении в растворитель второго и каждого последующего иона. Чтобы избежать этого осложнения, раствор нужно поддерживать электронейтральным, т. е. вводить в него соответствующее количество ионов противоположного знака, а притягательное взаимодействие между катионами и анионами элиминировать достаточным (теоретически бесконечным) разбавлением раствора.

Наиболее простая модель для оценки энергии сольватации была предложена М. Борном. Согласно этой модели ион рассматривается как заряженный шарик радиуса r_i , а растворитель — как сплошная однородная среда с диэлектрической постоянной ϵ . Процесс переноса заряженного шарика из вакуума в среду разбивается на три этапа: 1) разряд шарика в вакууме, 2) перенос незаряженного шарика из вакуума в растворитель и 3) зарядка шарика в среде (рис. 4). При этом предполагается, что работа на втором этапе $W_2 = 0$, а для расчета работы на этапах 1 и 3 (W_1 и W_3) используются основные законы электростатики. Так, согласно закону Кулона, сила взаимодействия зарядов q_1 и q_2 (с учетом знака), находящихся в среде с диэлектрической по-

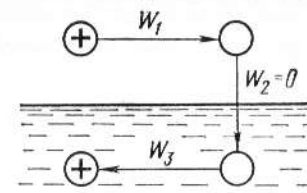


Рис. 4. Схема для расчета энергии сольватации иона по модели Борна

стоянной ϵ на расстоянии r , равна

$$F = q_1 q_2 / 4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2. \quad (\text{II.8})$$

Поэтому напряженность поля X , т. е. сила, которая действует на заряд $+1$, находящийся в среде на расстоянии r от заряда q , составляет

$$X = q / 4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2. \quad (\text{II.9})$$

Поскольку напряженность поля связана с электрическим потенциалом φ общей формулой $X = -d\varphi/dr$, то для потенциала на поверхности сферы радиуса r_i получаем

$$\varphi = - \int_{\infty}^{r_i} X dr = - \int_{\infty}^{r_i} \frac{q dr}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r_i}, \quad (\text{II.10})$$

где нижний предел интегрирования соответствует выбору нулевого потенциала на бесконечно большом расстоянии от рассматриваемой сферы. Из уравнения (II.10) вытекает следующая формула для работы зарядения сферы:

$$W = \int_0^q \varphi dq = \int_0^q \frac{q dq}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r_i} = \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon r_i}. \quad (\text{II.11})$$

В соответствии с формулой (II.11) для работ W_1 и W_3 получаем выражения

$$W_1 = - \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon r_i} \quad \text{и} \quad W_3 = \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon r_i},$$

где $z_i e_0$ — заряд иона.

Учитывая, что свободная энергия сольватации $\Delta G_s = N_A \sum_i W_i$, выводим следующую основную формулу модели Борна:

$$-\Delta G_s = N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right). \quad (\text{II.12})$$

Если воспользоваться уравнением Гиббса — Гельмгольца, согласно которому

$$\Delta H = \Delta G - T \frac{d(\Delta G)}{dT}, \quad (\text{II.13})$$

то из уравнения (II.12) можно получить также выражение для энтальпии сольватации:

$$-\Delta H_s = N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \frac{d\epsilon}{dT} \right). \quad (\text{II.14})$$

Уравнение (II.14) называют уравнением Борна — Бьеррума. Результаты расчета по формулам (II.12) и (II.14) для гидратации катионов щелочных металлов и анионов галоидов представлены в табл. 2.

Энергии гидратации, рассчитанные по модели Борна, весьма значительны и вполне могут обеспечить разрушение кристаллической ре-

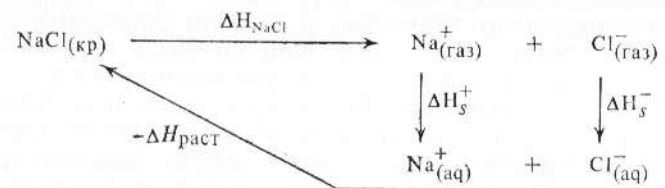
Таблица 2

Свободные энергии и энтальпии гидратации, р ссчитанные по модели Борна при 25°C

Ион	r_i (по Полин-гу), Å	$-\Delta G_s$, кДж/моль	$-\Delta H_s$, кДж/моль
Li ⁺	0,60	1143	1163
Na ⁺	0,95	722	734
K ⁺	1,33	515	524
Rb ⁺	1,48	463	471
Cs ⁺	1,69	406	412
F ⁻	1,36	504	513
Cl ⁻	1,81	379	386
Br ⁻	1,95	352	358
I ⁻	2,16	317	323

шетки при образовании растворов электролитов. Это наиболее важный качественный вывод из теории Борна, который показывает, что основной причиной образования и устойчивости растворов электролитов служит сольватация ионов. К этому выводу можно прийти также, не производя расчетов, а сопоставляя формулы (II.6) и (II.12). Если в этих формулах пренебречь $1/n$ и $1/\epsilon$ по сравнению с единицей, положить $z_1 = z_2$, $A \approx 2$ и $r_i \approx r_0/2$, то энергия сольватации одного иона окажется равной половине энергии кристаллической решетки. Иначе говоря, энергия сольватации двух ионов — катиона и аниона — как раз компенсирует энергию разрушения решетки кристалла.

Для количественной проверки теории сольватации Борна удобно воспользоваться следующим приемом. Сложим энтальпии гидратации катиона и аниона, приведенные в табл. 2, и сравним полученную величину с тепловым эффектом сольватации соответствующей соли, вычисленным из термодинамического цикла. Например, для хлорида натрия



где $\Delta H_{\text{раст}}$ — тепловой эффект растворения, экстраполированный на бесконечно разбавленный раствор соли. Из этого цикла для теплового эффекта сольватации хлорида натрия получаем:

$$\Delta H_s^{(\text{NaCl})} = \Delta H_s^+ + \Delta H_s^- = \Delta H_{\text{раст}} - \Delta H_{\text{NaCl}} = 4 - 772 = -768 \text{ кДж/моль.}$$

Аналогичным способом можно рассчитать ΔH_s и для других солей. Экспериментальные и рассчитанные по Борну величины ΔH_s для хлоридов щелочных металлов сопоставлены в табл. 3.

Таблица 3

 ΔH_s при гидратации хлоридов щелочных металлов при 25°C

Способ расчета	ΔH , кДж/моль				
	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
Из термодинамического цикла	-883	-768	-655	-664	-639
По модели Борна	-1549	-1120	-910	-857	-798

Рассчитанные по Борну величины $\Delta H_s^{(соли)}$ значительно превышают соответствующие экспериментальные значения. Это указывает на весьма приближенный характер допущений, положенных в основу модели Борна. Поэтому были предприняты неоднократные попытки уточнить теорию сольватации Борна. Так, например, в модели Уэбба были введены поправки на уменьшение диэлектрической постоянной растворителя вблизи иона (за счет более жесткой ориентации диполей в поле иона) и на работу сжатия растворителя при введении в него электролита (эффект электрострикции). В модели ван-Аркеля и де-Бура при расчете энергии сольватации использовался следующий воображаемый цикл: а) испарение n молекул растворителя, необходимых для образования первичной сольватной оболочки (обычно $n=4\div 8$); б) взаимодействие иона в газовой фазе с n молекулами растворителя, которое приводит к образованию заряженной сферы с радиусом r_i+2r_s , где r_s — радиус молекулы растворителя; в) внесение образовавшейся сферы в растворитель по модели Борна. Аналогичный цикл рассматривался также в модели Эли и Эванса, которые, однако, учитывали тетраэдрическую структуру воды и водных растворов: а) удаление из воды одного тетраэдра, состоящего из пяти молекул H_2O ; б) разрушение этого тетраэдра в вакууме; в) построение из иона и четырех молекул H_2O нового заряженного тетраэдра; г) внесение заряженного тетраэдра в полость, оставшуюся от удаленного тетраэдра из пяти молекул H_2O ; д) конденсация оставшихся в вакууме молекул воды.

Более сложные модели позволяют устранить различия между рассчитанными и экспериментальными величинами $\Delta H_s^{(соли)}$. Однако при детальной проверке этих моделей встает задача экспериментального определения энергии сольватации отдельного иона, так как при суммировании рассчитанных величин ΔH_s^+ и ΔH_s^- ошибки, обусловленные недостатками моделей, могут скомпенсироваться.

4. РЕАЛЬНАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГИИ СОЛЬВАТАЦИИ

Предположим, что металл M погружен в раствор соли этого металла и между электродом и раствором установилось электрохимическое равновесие. В этих условиях работа переноса иона M^{z+} через границу металл — раствор равна нулю. Между точкой 1 вблизи металла и точ-

кой 2 вблизи раствора (рис. 5) существует измеряемая разность потенциалов $\Delta_M^p\psi$ — так называемый вольта-потенциал металл — раствор. Мысленно совершим следующий циклический процесс. Испарим 1 моль атомов металла, что потребует затраты энергии $\Delta G_{субл}$. Ионизируем эти атомы в точке 1 вблизи поверхности металла, затратив на эту работу $\Delta G_{ион}$. Возникшие при этом электроны введем обратно в металл. Полученный за счет этого выигрыш энергии составит $z\omega_e$, где ω_e — работа выхода электрона из металла. Ионы металла M^{z+} из точки 1 переведем в точку 2. Поскольку между этими точками существует разность потенциалов $\Delta_M^p\psi$, то при этом будет затрачена работа $N_A z e_0 \Delta_M^p\psi = zF\Delta_M^p\psi$, где $F=e_0N_A$ — число Фарадея. Далее ионы металла внесем в раствор. Соответствующий этому процессу энергетический эффект равен так называемой реальной энергии сольватации ионов M^{z+} $\Delta G_s^{(реал)}$. Для завершения цикла перенесем ионы M^{z+} из раствора в металл. В условиях электрохимического равновесия работа этого процесса равна нулю. По закону Гесса,

$$\Delta G_{субл} + \Delta G_{ион} - z\omega_e + zF\Delta_M^p\psi + \Delta G_s^{(реал)} = 0$$

и, следовательно,

$$\Delta G_s^{(реал)} = -\Delta G_{субл} - \Delta G_{ион} + z\omega_e - zF\Delta_M^p\psi. \quad (II.15)$$

Все величины в правой части уравнения (II.15) доступны экспериментальному определению, и это открывает путь для расчета реальной энергии сольватации отдельного вида ионов. Идея этого метода нахождения $\Delta G_s^{(реал)}$ была выдвинута А. Н. Фрумкинским. Ниже приведены величины $\Delta G_s^{(реал)}$ для некоторых ионов, рассчитанные по наиболее надежным данным Дж. Рэндлса.

Катионы	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
$\Delta G_s^{(реал)}$, кДж/моль	1089	511	411	337	316	284
Анионы	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	—	—
$\Delta G_s^{(реал)}$, кДж/моль	414	296	271	239	—	—

На границе воздух — раствор из-за определенной ориентации диполей растворителя возникает некоторый скачок потенциала χ — так называемый поверхностный потенциал. Поэтому энергетический эффект, сопровождающий перенос заряженной частицы через границу воздух — раствор (из точки 2 в точку 3 на рис. 5), отражает не только ион — дипольное взаимодействие, но и электрическую работу, которая для моля ионов с зарядом $z_i e_0$ равна $N_A z_i e_0 \chi = z_i F \chi$. Изменение свободной энергии, обусловленное только взаимодействием ионов с диполями растворителя и отнесенное к молю ионов, называется химической энергией сольватации $\Delta G_s^{(хим)}$. Таким образом, между реальной и химической энергиями сольватации существует

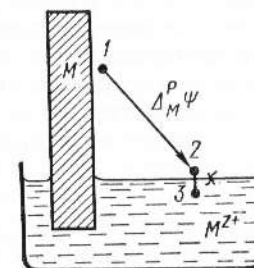


Рис. 5. Схема для расчета реальной энергии сольватации иона

следующая связь:

$$\Delta G_s^{(\text{реал})} = \Delta G_s^{(\text{хим})} + z_i F \chi. \quad (\text{II.16})$$

Экспериментально можно определить только $\Delta G_s^{(\text{реал})}$; величины $\Delta G_s^{(\text{хим})}$ и $z_i F \chi$ опытному определению недоступны. С другой стороны, все модельные методы расчета дают $\Delta G_s^{(\text{хим})}$ и, следовательно, строгая экспериментальная проверка этих моделей невозможна. Поэтому необходимо добиться согласованности результатов в рамках различных модельных расчетов. Один из способов такого согласования обычно основывается на чисто модельном расчете химической энергии гидратации иона. Другой способ состоит в разложении экспериментальной величины $\Delta H_s^{(\text{соли})}$ на два слагаемых, причем правило, по которому производится такое разложение, основывается на другом модельном предположении. Так, например, в методе Бернала и Фаулера предполагается, что для ионов K^+ и F^- $\Delta H_s^{+(\text{хим})} = \Delta H_s^{-(\text{хим})} = \Delta H_s^{(KF)}/2$, поскольку эти ионы имеют приблизительно одинаковые радиусы (см. табл. 2). Однако величины $\Delta G_s^{(\text{хим})}$ для одного и того же иона, рассчитанные разными методами, иногда отличаются более чем на 100 кДж/моль. При постоянной и известной величине $\Delta G_s^{(\text{реал})}$ в соответствии с уравнением (II.16) это отвечает различиям в поверхностных потенциалах, превышающим 1 В.

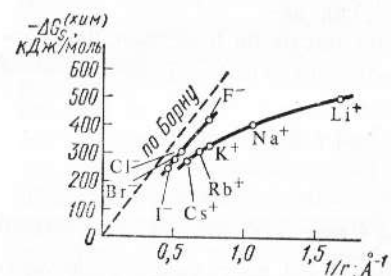


Рис. 6. Зависимость химической энергии сольватации от обратного радиуса иона

Эти различия значительно превосходят возможные ошибки современных модельных оценок χ . Такие оценки для водных растворов показывают, что $\chi \approx +0,1$ В. Поэтому в настоящее время наиболее точные значения $\Delta G_s^{(\text{хим})}$ можно рассчитать по уравнению (II.16), используя опытные $\Delta G_s^{(\text{реал})}$ и значение χ , полученное на основе модельных оценок. Для водных растворов при условии, что $\chi \approx 0,1$ В, $z_i F \chi \approx 10z_i$ кДж/моль, где z_i учитывает не только величину, но и знак заряда иона. Используя данные Рэндлса, табл. 2 и уравнение (II.16), можно построить зависимость $\Delta G_s^{(\text{хим})}$ от обратного кристаллографического радиуса катионов и анионов (рис. 6). В качественном согласии с моделью Борна химическая энергия гидратации ионов падает с ростом радиуса ионов. Однако при одинаковых размерах катионов и анионов последние гидратируются сильнее. Это может быть объяснено асимметрией диполей воды, благодаря которой положительный конец диполя ближе подходит к центру аниона, чем его отрицательный конец к центру катиона (К. П. Мищенко). Эффект асимметрии все же не столь значителен, чтобы можно было приравнять химические энергии гидратации Cs^+ и I^- , как это предполагалось в одном из методов разбиения величин $\Delta H_s^{(\text{соли})}$ на ΔH_s^+ и ΔH_s^- . Для более строгого учета эффекта асимметрии в современных моделях молекулы воды рассматривают не как диполи, а как квадруполь.

5. ЭНТРОПИЯ СОЛЬВАТАЦИИ И ЧИСЛА СОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ

Вследствие электронейтральности общий заряд катионов, входящих в молекулу соли, всегда равен по абсолютной величине общему заряду анионов. Поэтому, как следует из уравнения (II.16), реальная и химическая энергии сольватации соли совпадают. Таким образом, суммируя величины $\Delta G_s^{(\text{реал})}$ для катионов и анионов, можно получить свободные энергии сольватации соли, а затем сопоставить их с соответствующими теплотами сольватации. Такое сопоставление для фторидов щелочных металлов в воде приведено в табл. 4.

Таблица 4

Энтальпии, свободные энергии и энтропии гидратации фторидов щелочных металлов при 25°C

Соль	$-\Delta H_s$, кДж/моль	$-\Delta G_s$, кДж/моль	$-T\Delta S_s$, кДж/моль	$-\Delta S_s$, Дж/моль·град
LiF	1025	925	100	336
NaF	911	825	86	289
KF	827	752	75	252
RbF	806	730	76	255
CsF	782	698	84	282

Разность $\Delta H_s^{(\text{соли})} - \Delta G_s^{(\text{соли})} = T\Delta S_s^{(\text{соли})}$ позволяет рассчитать энтропии сольватации $\Delta S_s^{(\text{соли})}$ (табл. 4). Энтропии гидратации солей отрицательны. Отсюда следует, что при введении ионов структура воды становится более упорядоченной из-за ориентирующего действия ионов на ближайшие к иону диполи воды. Энтропии сольватации отдельных ионов экспериментально определить невозможно. Чтобы разделить суммарные величины $\Delta S_s^{(\text{соли})}$ на составляющие их энтропии ΔS_s^+ и ΔS_s^- , пользуются модельными допущениями.

Данные по энтропии сольватации, по уменьшению диэлектрической постоянной и объема растворителя в присутствии ионов, а также по подвижности ионов в электрическом поле указывают на то, что часть молекул растворителя довольно прочно связана с ионами. Среднее число молекул растворителя, прочно связанных с одним ионом, называется числом сольватации (в водных растворах — числом гидратации) n_h .

Различные методы определения чисел сольватации часто дают несопадающие результаты, причем величины n_h во многих случаях оказываются меньше координационного числа n_k , т. е. того числа молекул растворителя, которые составляют ближайшее окружение иона. Для объяснения этих результатов можно воспользоваться предложенной О. Я. Самойловым следующей динамической картиной явлений сольватации. Все частицы раствора — ионы и молекулы растворителя — находятся в непрерывном хаотическом движении, которое осуществляется за счет периодических перескоков этих частиц на расстояния молекулярных размеров. Пусть τ_1 — среднее время, в течение которого ион находится в неподвижном состоянии,

а τ_2 — время, необходимое, чтобы диполь растворителя, находящийся вблизи иона, порвал связь с другими диполями, изменил свою ориентацию и вошел в состав сольватной оболочки иона. Если $\tau_1 \gg \tau_2$, то молекулы растворителя успевают порвать водородную или диполь — дипольную связь с другими молекулами растворителя и войти в сольватную оболочку иона. В этих условиях ион окружает прочная сольватная оболочка и $n_h = n_k$. Поскольку согласно уравнению (II.9) электрическое поле иона тем сильнее, чем меньше его радиус, то это характерно для небольших ионов. Так, например, результаты по сжимаемости водных растворов солей лития, по энтропии гидратации и по подвижности иона Li^+ дают среднее значение $n_h = 6$, соответствующее координационному числу иона лития. При условии $\tau_1 \ll \tau_2$ диполи растворителя в сольватной оболочке очень быстро меняются, а экспериментальное значение $n_h = 0$. Такой результат получается для ионов большого радиуса и малого заряда, например для ионов I^- и Cs^+ . При сравнимых τ_1 и τ_2 числа сольватации принимают значения от 0 до n_k , причем различные методы в неодинаковой степени отражают процесс замены диполей в сольватной оболочке иона, и это приводит к значительному расхождению результатов для n_h .

Итак, было рассмотрено чисто электростатическое взаимодействие между диполями растворителя и ионами раствора. Более сложный характер носит ион — дипольное взаимодействие при образовании комплексных ионов с нейтральными молекулами (например, при образовании комплексов Cu^{2+} с аммиаком).

Глава III

ИОН — ИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Ион — дипольное взаимодействие позволяет физически объяснить образование и устойчивость растворов электролитов. Однако для количественного описания свойств этих растворов необходимо учитывать также ион — ионное взаимодействие.

В разбавленных растворах, когда ионы находятся на большом расстоянии друг от друга, их взаимодействие в основном является электростатическим. По мере сближения ионов при увеличении концентрации раствора начинается перекрывание сольватных оболочек отдельных ионов и электростатическое взаимодействие ионов осложняется ион — дипольным взаимодействием. Иногда при сближении катионов и анионов происходит ассоциация, при которой силы взаимодействия между ионами уже нельзя считать чисто электростатическими. Еще более сильное неэлектростатическое взаимодействие возникает при образовании в растворе электролита комплексных ионов и недиссоциированных молекул.

Всю совокупность взаимодействий, возникающих в растворах электролитов, можно формально описать, используя вместо концентраций активности ионов. При этом, как и в растворах неэлектролитов, предполагается, что все термодинамические соотношения, записанные в форме уравнений для идеальных растворов, но содержащие не концентрации, а активности, строго согласуются с результатами экспериментальных измерений. Таким образом, все виды взаимодействий между частицами раствора (за исключением случаев изменения состава раствора) без учета их физической природы сводятся к отклонению экспериментально найденных активностей от соответствующих концентраций. Этот способ описания взаимодействий применительно к растворам электролитов имеет ряд особенностей. Запишем общее выражение для химического потенциала частицы i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{N_{j \neq i}, T, p} \quad (\text{III.1})$$

где G — свободная энергия Гиббса; N_i — мольная доля частиц типа i ; N_j — мольная доля частиц другого типа, в том числе и растворителя; T — температура; p — давление. Если i — заряженная частица (ион), то описываемый уравнением (III.1) процесс физически неосуществим, поскольку невозможно добавлять в раствор ионы только одного сорта. Даже если бы такой процесс и был выполнен, то он вызвал бы значительный рост энергии раствора за счет введенного электрического заряда. Чтобы обойти это затруднение, предполагают, что заряд раствора компенсируется добавлением эквивалентного количества противоположно заряженных ионов. При этом свободная энергия G изменяется с добавлением соли и это изменение характеризует химический потенциал соли:

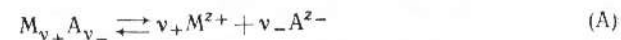
$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln a_s, \quad (\text{III.2})$$

где a_s — активность соли; μ_s^0 — стандартное значение химического потенциала, отвечающее $a_s = 1$. Далее предполагается, что величина μ_s аддитивно складывается из химических потенциалов катионов и анионов, причем для каждого из них справедливо соотношение типа

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i. \quad (\text{III.3})$$

При этом экспериментальное определение активности отдельного иона оказывается невозможным.

Связь активностей отдельных ионов с активностью растворяемой соли устанавливается исходя из условия электронеutrальности. Так, например, если в растворе имеется равновесие



то химический потенциал соли связан с химическими потенциалами катионов и анионов соотношением

$$\mu_s = v_+ \mu_+ + v_- \mu_- \quad (\text{III.4})$$

Условие электронейтральности должно соблюдаться и в стандартных растворах, а потому

$$\mu_s^0 = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0. \quad (III.5)$$

Таким образом, из уравнений (III.2) — (III.5) следует

$$RT \ln a_s = \nu_+ RT \ln a_+ + \nu_- RT \ln a_-,$$

или

$$a_s = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}. \quad (III.6)$$

При описании свойств растворов электролитов обычно вводят понятие средней активности

$$a_{\pm} = \sqrt[\nu]{a_s} = \sqrt[\nu]{a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}}, \quad (III.7)$$

где

$$\nu = \nu_+ + \nu_-. \quad (III.8)$$

Активность отдельного иона выражается в виде произведения концентрации иона на коэффициент активности. Поскольку концентрацию можно выражать в моляльности (m — количество молей на 1 кг растворителя), в молярности (c — количество молей в 1 л раствора) и в мольных долях (N — отношение числа молей растворенного вещества к общему числу молей в объеме раствора), то имеется три шкалы активностей и коэффициентов активности:

$$a_i(m) = \gamma_i m_i; \quad a_i(c) = f_i c_i \quad \text{и} \quad a_i(N) = f_i^N N_i, \quad (III.9)$$

где γ_i , f_i и f_i^N — соответствующие коэффициенты активности. Поскольку $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i + RT \ln f_i^N$, то коэффициент активности характеризует работу перенесения иона из идеального раствора в реальный.

При описании растворов электролитов концентрацию чаще всего выражают в моляльности. Тогда для системы (A)

$$a_+(m) = \gamma_+ m_+ = \gamma_+ \nu_+ m \quad (III.10)$$

и

$$a_-(m) = \gamma_- m_- = \gamma_- \nu_- m,$$

где m — моляльность электролита. Исходя из соотношений (III.7) и (III.10), для активности соли $a_s(m)$ и средней активности $a_{\pm}(m)$ получаем формулы:

$$a_s(m) = L^{\nu} \gamma_{\pm}^{\nu} m^{\nu} \quad (III.11)$$

и

$$a_{\pm}(m) = L \gamma_{\pm} m, \quad (III.12)$$

где γ_{\pm} — средний коэффициент активности:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[\nu]{\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}}; \quad (III.13)$$

$L = \sqrt[\nu]{\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}}$ — коэффициент, зависящий от валентного типа электролита. Значения коэффициентов L приведены ниже:

Тип электролита	1-1;	2-2;	2-1;	1-2	3-1;	1-3	4-1;	1-4	3-2;	2-3
	3-3									
.....	1	$\sqrt[3]{4} \approx 1,587$	$\sqrt[4]{27} \approx 2,280$	$\sqrt[5]{256} \approx 3,031$	$\sqrt[5]{108} \approx 2,551$					

Соотношения, аналогичные (III.11) и (III.12), получаются и для других концентрационных шкал. Например,

$$a_s(c) = L^{\nu} \gamma_{\pm}^{\nu} c^{\nu} \quad (III.14)$$

и

$$a_{\pm}(c) = L f_{\pm} c, \quad (III.15)$$

где c — молярность электролита.

Во всех концентрационных шкалах средние коэффициенты активности при бесконечном разбавлении раствора стремятся к единице, поскольку при этом ион — ионное взаимодействие стремится к нулю и раствор приобретает идеальные свойства. При выборе стандартного состояния также полагают, что коэффициенты активности равны единице. Поскольку одновременно должно выполняться условие $a_s^0 = 1$, то стандартное состояние не может быть реализовано. Оно представляет собой гипотетический раствор, в котором активности всех ионов равны единице и одновременно отсутствует ион — ионное взаимодействие. Для одного и того же состава электролита $\mu_s = \text{const}$, но $a_{\pm}(m) \neq a_{\pm}(c) \neq a_{\pm}(N)$ и $a_s(m) \neq a_s(c) \neq a_s(N)$. Если активность выразить через стандартные значения μ_s^0 , т. е. $a_s^{\text{(абс)}} = a_s \exp(\mu_s^0/kT)$, то определяемые таким образом абсолютные активности $a_s^{\text{(абс)}}$ не зависят от выбора концентрационной шкалы.

Представляет интерес установление связи между средними коэффициентами активности в различных шкалах. Рассмотрим это на примере связи коэффициентов γ_{\pm} и f_{\pm} . Поскольку μ_s не зависит от выбора шкалы, то

$$\mu_s = \mu_s^0(m) + RT \ln a_s(m) = \mu_s^0(c) + RT \ln a_s(c). \quad (III.16)$$

Подставляя сюда выражения (III.11) и (III.14) и решая полученное уравнение относительно $\ln f_{\pm}$, находим

$$\ln f_{\pm} = \ln \gamma_{\pm} - \ln \frac{c}{m} + \frac{\mu_s^0(m) - \mu_s^0(c)}{\nu RT}. \quad (III.17)$$

Из определения c и m следует

$$c = \frac{m\rho}{1 + 0,001mM_s}, \quad (III.18)$$

где ρ — плотность раствора; M_s — молярная масса растворенного вещества. Из формулы (III.18) следует, что при $c \rightarrow 0$ отношение $c/m \rightarrow \rho_0$, где ρ_0 — плотность чистого растворителя. Используя этот предельный случай, когда $\ln f_{\pm} = \ln \gamma_{\pm} = 0$, находим, что в уравнении (III.17)

$$[\mu_s^0(m) - \mu_s^0(c)]/\nu RT = \ln \rho_0.$$

Таким образом, при любой конечной концентрации из уравнения (III.17) следует

$$f_{\pm} = \gamma_{\pm} (\rho_0 m / c). \quad (III.19)$$

Аналогичным способом можно установить соотношение между коэффициентами активности $f_{\pm}^{(N)}$ и γ_{\pm} :

$$f_{\pm}^{(N)} = \gamma_{\pm} (1 + 0,001 v M_0 m), \quad (III.20)$$

где M_0 — молекулярная масса растворителя.

Из уравнения (III.19) следует, что $a_{\pm}(c) = \rho_0 a_{\pm}(m)$. Для воды при 25°C $\rho_0 = 0,997$, а потому для водных растворов $a_{\pm}(c) \approx a_{\pm}(m)$. Однако на неводные растворы это соотношение не распространяется, поскольку $\rho_0 \neq 1$.

Существует несколько методов определения активности и коэффициентов активности электролитов. Так, например, активность соли может быть определена по давлению пара растворителя над раствором, криоскопическим и эбулиоскопическим методами, по осмотическому давлению. Эти методы для растворов электролитов и неэлектролитов полностью аналогичны. Кроме того, для определения активностей в растворах электролитов может быть использован метод измерения разности потенциалов на концах равновесной электрохимической цепи. Этот метод основан на законах электрохимической термодинамики. Во всех методах определения активности измеряемые величины в тех или иных координатах экстраполируют на нулевую концентрацию, где $f_{\pm} = 1$.

Активности и коэффициенты активности, полученные различными методами, совпадают в пределах точности эксперимента. Это указывает на то, что термодинамический метод описания взаимодействия в растворах электролитов является правильным и самосогласованным (вспомним, что степени диссоциации, определенные различными методами, противоречили друг другу).

Однако термодинамический метод не раскрывает механизма взаимодействия ионов. Наиболее наглядно это проявляется в том, что при помощи термодинамического метода свойства раствора электролита можно описать как в предположении его полной диссоциации ($\alpha = 1$), так и при допущении, что электролит диссоциирован лишь частично. В самом деле, допустим вначале, что в системе (А) $\alpha = 1$ и, следовательно, раствор содержит $v_+ m$ молей катионов, $v_- m$ молей анионов и $1000/M_0$ молей растворителя. В этих условиях для свободной энергии Гиббса получаем выражение

$$G = \frac{1000}{M_0} \mu_0 + v_+ m \mu_+ + v_- m \mu_-, \quad (III.21)$$

где μ_0 — химический потенциал растворителя.

Если же допустить, что в системе (А) $\alpha < 1$, то раствор будет содержать $\alpha v_+ m$ молей катионов, $\alpha v_- m$ молей анионов, $(1 - \alpha)m$ молей недиссоциированных молекул и $1000/M_0$ молей растворителя. В этих

условиях уравнение для G примет вид

$$G = \frac{1000}{M_0} \mu_0 + \alpha v_+ m \mu'_+ + \alpha v_- m \mu'_- + (1 - \alpha) m \mu_s. \quad (III.22)$$

Кроме того, из условия равновесия между ионами и молекулами

$$\mu_s = v_+ \mu'_+ + v_- \mu'_-. \quad (III.23)$$

Полная свободная энергия раствора и химический потенциал растворителя не зависят от конкретных представлений о природе диссоциации. Поэтому из уравнений (III.21) — (III.23) получаем

$$v_+ \mu_+ + v_- \mu_- = v_+ \mu'_+ + v_- \mu'_-, \quad (III.24)$$

или

$$v_+ \mu_+^0 + v_- \mu_-^0 + RT (v_+ \ln \gamma_+ m_+ + v_- \ln \gamma_- m_-) = v_+ \mu'_+{}^0 + v_- \mu'_-{}^0 + RT (v_+ \ln \gamma'_+ m'_+ + v_- \ln \gamma'_- m'_-). \quad (III.25)$$

Но $\mu_+^0 = \mu'_+{}^0$ и $\mu_-^0 = \mu'_-{}^0$, так как они относятся к одному и тому же гипотетическому моляльному раствору ионов. При этом из уравнения (III.25) вытекает простая формула

$$\gamma_{\pm} = \alpha \gamma'_{\pm}, \quad (III.26)$$

где γ_{\pm} — стехиометрический коэффициент активности бинарного электролита; γ'_{\pm} — средний ионный коэффициент активности. Таким образом, термодинамический метод дает адекватное описание системы (А) как в предположении $\alpha = 1$, когда используется коэффициент активности γ_{\pm} , так и в предположении $\alpha < 1$ с использованием коэффициента γ'_{\pm} .

На рис. 7 сопоставлена характерная зависимость логарифма коэффициента активности неэлектролита (тростникового сахара) и электролита (LiCl) от \sqrt{m} . Коэффициент активности неэлектролита растет с ростом концентрации. Для электролитов наблюдается вначале падение γ_{\pm} с ростом m , которое лишь при высоких концентрациях сменяется ростом коэффициента активности. Термодинамический метод, указывая на специфику в поведении растворов электролитов, тем не менее, не может объяснить этих особенностей. Таким образом, возникает необходимость рассмотреть ион — ионное взаимодействие с точки зрения модельных представлений.

2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ В РАСТВОРЕ ЭЛЕКТРОЛИТА И ПОТЕНЦИАЛ ИОННОЙ АТМОСФЕРЫ

Чтобы описать ион — ионное взаимодействие, необходимо знать распределение ионов в растворе и природу сил, действующих между ионами. Поскольку и ионы, и диполи растворителя находятся в ха-

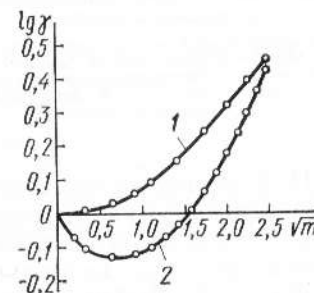


Рис. 7. Зависимость коэффициента активности тростникового сахара (1) и хлорида лития (2) от их концентрации в водном растворе

оптическом движении, а ионы могут образовывать ассоциаты, комплексы и недиссоциированные молекулы, то в общем виде задача о распределении ионов оказывается чрезвычайно сложной. Можно предположить, что электролит полностью диссоциирован ($\alpha=1$), растворитель представляет собой непрерывную среду с диэлектрической постоянной ϵ , а ионы взаимодействуют в нем только по закону Кулона. В этих условиях вопрос о распределении и взаимодействии ионов в растворах электролитов был решен П. Дебаем и Э. Гюккелем (1923).

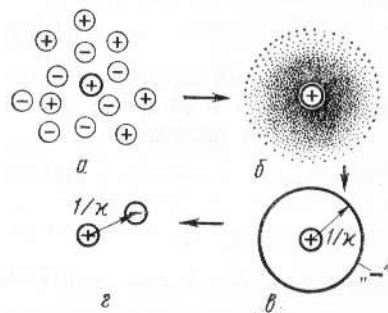


Рис. 8. Распределение зарядов в ионной атмосфере:
 а — в реальной ионной атмосфере; б — в модели с размазанным зарядом; в — в модели сферического конденсатора; г — при замене ионной атмосферы отдельным ионом

(II.9) убывает с расстоянием r от центрального иона, и, во-вторых, тепловым движением ионов. Поэтому чем ближе к центральному иону, тем больше вероятность того, что там окажется ион противоположного знака (рис. 8, а). Центральный ион как бы окружен ионой атмосферой. Выбор центрального иона является условным, т. е. каждый ион можно рассматривать в качестве центрального и в то же время входящего в состав ионной атмосферы других ионов.

Тепловое движение ионов в ионной атмосфере приводит к тому, что дискретные заряды этих ионов как бы размазываются. В результате этого ионную атмосферу, состоящую из отдельных ионов, в среднем за некоторый промежуток времени можно моделировать облаком размазанного заряда, плотность которого ρ уменьшается по мере удаления от центрального иона (рис. 8, б). Общий заряд ионной атмосферы из-за электронейтральности должен быть по абсолютной величине равен заряду центрального иона $z_i e_0$ и противоположен ему по знаку. Уравнение Пуассона, которое в сферической системе координат имеет вид

$$\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\varphi}{dr} = -\frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0}, \quad (III.27)$$

связывает объемную плотность заряда ρ с потенциалом φ на расстоянии r от центрального иона. Для нахождения ρ рассмотрим малый объем δV на расстоянии r от центрального иона. Если локальная концентрация i -го иона в объеме δV равна n_i ионов/м³, а его заряд с учетом знака равен z_i , то полный заряд объема δV составит $(\sum n_i z_i e_0) \delta V$,

а объемная плотность заряда —

$$\rho = \sum n_i z_i e_0. \quad (III.28)$$

Локальные концентрации n_i связаны с объемными n_{i0} уравнением Больцмана $n_i = n_{i0} \exp(-W/kT)$, где W — работа, которую нужно затратить против усредненных по времени электрических и других сил, чтобы вызвать изменение концентрации этого иона по сравнению с n_{i0} . В модели Дебая — Гюккеля учитываются только кулоновские силы, а потому $W = z_i e_0 \varphi$. Следовательно,

$$n_i = n_{i0} \exp(-z_i e_0 \varphi / kT) \quad (III.29)$$

и

$$\rho = \sum n_{i0} z_i e_0 \exp(-z_i e_0 \varphi / kT) \quad (III.30)$$

Если подставить соотношение (III.30) в уравнение (III.27), то полученное дифференциальное уравнение нельзя проинтегрировать. Поэтому в теории Дебая и Гюккеля экспоненты $\exp(-z_i e_0 \varphi / kT)$ разлагались в ряд ($e^x = 1 + x + x^2/2! + \dots$) и использовались только два первых члена разложения. Эта операция справедлива лишь при условии $z_i e_0 \varphi / kT \ll 1$, т. е. для достаточно разбавленных растворов. В этих условиях вместо соотношения (III.30) получаем формулу

$$\rho \approx -\left(\frac{e_0^2}{kT} \sum n_{i0} z_i^2\right) \varphi, \quad (III.31)$$

так как из-за электронейтральности раствора $\sum n_{i0} z_i = 0$. После подстановки (III.31) в (III.27) получаем дифференциальное уравнение вида

$$\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\varphi}{dr} = \kappa^2 \varphi, \quad (III.32)$$

где

$$\kappa = \sqrt{\frac{e_0^2}{\epsilon\epsilon_0 kT} \sum n_{i0} z_i^2}. \quad (III.33)$$

Нетрудно убедиться, что при введении новой переменной $y = \varphi r$ уравнение (III.32) принимает стандартный вид

$$\frac{d^2 y}{dr^2} = \kappa^2 y \quad (III.34)$$

и, следовательно, имеет общее решение

$$y = A_1 e^{-\kappa r} + A_2 e^{\kappa r}, \quad (III.35)$$

т. е.

$$\varphi = A_1 \frac{e^{-\kappa r}}{r} + A_2 \frac{e^{\kappa r}}{r}. \quad (III.36)$$

Поскольку при значительном удалении от центрального иона ($r \rightarrow \infty$) $\varphi \rightarrow 0$, то константа интегрирования $A_2 = 0$. Для определения константы A_1 подставляют выражение для φ в формулу (III.31), которая с уче-

том (III.33) принимает вид

$$\rho = -\epsilon\epsilon_0 A_1 \kappa^2 e^{-\kappa r} / r. \quad (\text{III.37})$$

Следовательно, заряд тонкой сферической оболочки с радиусом r и толщиной dr составляет

$$dq = 4\pi r^2 \rho dr = -4\pi\epsilon\epsilon_0 A_1 \kappa^2 r e^{-\kappa r} dr. \quad (\text{III.38})$$

Поскольку полный заряд ионной атмосферы равен $-z_i e_0$, то

$$4\pi\epsilon\epsilon_0 A_1 \int_{\kappa a}^{\infty} \kappa r e^{-\kappa r} d(\kappa r) = z_i e_0, \quad (\text{III.39})$$

где нижний предел интегрирования зависит от собственных размеров ионов. Так, если принять, что центры ионов могут сближаться только до расстояния a , то

$$\int_{\kappa a}^{\infty} \kappa r e^{-\kappa r} d(\kappa r) = -[\kappa r e^{-\kappa r} + e^{-\kappa r}]_{\kappa a}^{\infty} = (\kappa a + 1) e^{-\kappa a}$$

и, следовательно,

$$A_1 = \frac{z_i e_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a}. \quad (\text{III.40})$$

Если же предположить, что ионы имеют точечные размеры (это эквивалентно допущению $a=0$), то

$$A_1 = z_i e_0 / 4\pi\epsilon\epsilon_0. \quad (\text{III.41})$$

Первое приближение теории Дебая и Гюккеля соответствует условию точечных ионов, а потому

$$\varphi = \frac{z_i e_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} e^{-\kappa r}. \quad (\text{III.42})$$

Для вычисления ион-ионного взаимодействия представляет интерес не общий потенциал φ , а та его часть φ_a , которая создается ионной атмосферой в месте расположения центрального иона. Величина φ_a называется потенциалом ионной атмосферы. При расчете φ_a используют принцип суперпозиции (т. е. наложения) электрических полей, согласно которому для точечных ионов

$$\varphi_a = [\varphi - \varphi_i]_{r \rightarrow 0}, \quad (\text{III.43})$$

где

$$\varphi_i = \frac{z_i e_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \quad (\text{III.44})$$

представляет собой потенциал, создаваемый центральным ионом [см. формулу (II.10)]. Подставляя уравнения (III.42) и (III.44) в формулу (III.43), получаем

$$\varphi_a = \frac{z_i e_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \left[\frac{e^{-\kappa r} - 1}{r} \right]_{r \rightarrow 0}. \quad (\text{III.45})$$

Для определения предела можно воспользоваться правилом Лопитала или же разложить экспоненту в ряд. В результате находим, что предел выражения в квадратных скобках равен $-\kappa$ и, следовательно,

$$\varphi_a = -z_i e_0 \kappa / 4\pi\epsilon\epsilon_0. \quad (\text{III.46})$$

Сравнение формул (III.44) и (III.46) показывает, что ионная атмосфера оказывает на центральный ион такое же влияние, какое оказывала бы на него тонкая сферическая оболочка, имеющая заряд $-z_i e_0$, и расположенная на расстоянии $1/\kappa$ от точечного центрального иона (рис. 8, в). Величина $1/\kappa$ называется радиусом ионной атмосферы. Наконец, основываясь опять-таки на аналогии формул (III.44) и (III.46), взаимодействие центрального иона с ионной атмосферой можно свести к кулоновскому взаимодействию двух ионов с зарядами $z_i e_0$ и $-z_i e_0$, находящихся друг от друга на расстоянии $1/\kappa$ (рис. 8, г). Энергия такого взаимодействия, как следует из уравнения (II.5), равна $-z_i^2 e_0^2 \kappa / 4\pi\epsilon\epsilon_0$ и поровну распределяется между двумя ионами. Таким образом, изменение энергии центрального иона за счет его взаимодействия с ионной атмосферой составляет

$$\Delta U = -z_i^2 e_0^2 \kappa / 8\pi\epsilon\epsilon_0. \quad (\text{III.47})$$

Формулу (III.47) можно получить также, проводя мысленный процесс зарядки конденсатора, состоящего из точечного центрального иона и окружающей его сферической оболочки с постоянным радиусом $1/\kappa$. Однако различные способы расчета изменения энергии центрального иона вследствие его взаимодействия с ионной атмосферой дают совпадающие результаты лишь при выполнении соотношения (III.31). В условиях нелинейной зависимости ρ от φ различные способы расчета ΔU приводят к разным результатам. До сих пор не установлено, какой способ является более точным.

3. ТЕОРИЯ ДЕБАЯ—ГЮККЕЛЯ И КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ

Для химического потенциала i -го иона, концентрация которого выражена в мольных долях, можно записать

$$\mu_i(N) = \mu_i^0(N) + RT \ln N_i + RT \ln f_i^{(N)}, \quad (\text{III.48})$$

где первые два слагаемых в правой части уравнения дают парциальную свободную энергию одного моля идеального раствора ионов i . В теории Дебая и Гюккеля предполагается, что отклонение реального раствора от идеального обусловлено энергией взаимодействия ионов с ионной атмосферой. Следовательно,

$$RT \ln f_i^{(N)} = N_A \Delta U = -N_A \frac{z_i^2 e_0^2 \kappa}{8\pi\epsilon\epsilon_0}. \quad (\text{III.49})$$

Из уравнения (III.49), учитывая формулу (III.33) и соотношение $k = R/N_A$, получаем основное уравнение первого приближения теории Дебая—Гюккеля для коэффициента активности отдельного иона:

$$\ln f_i^{(N)} = -\frac{z_i^2 e_0^3}{8\pi(\epsilon\epsilon_0 kT)^{3/2}} \sqrt{\sum n_{i0} z_i^2} = -\frac{z_i^2 e_0^3}{8\pi(\epsilon\epsilon_0 kT)^{3/2}} \sqrt{2 \cdot 10^3 N_A J}, \quad (\text{III.50})$$

где J — ионная сила раствора, которая определяется соотношением

$$J = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2. \quad (III.51)$$

Для 1,1-валентного электролита

$$c_+ = c_- = c \quad \text{и} \quad J = \frac{1}{2} [c \cdot 1^2 + c \cdot (-1)^2] = c.$$

Объединяя константы и переходя к десятичным логарифмам, формулу (III.50) можно записать в более сжатом виде:

$$\lg f_i^{(N)} = -z_i^2 h \sqrt{J}, \quad (III.52)$$

где

$$h = \frac{(1,6022 \cdot 10^{-19})^3 \cdot (2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 10^3)^{1/2}}{2,3026 \cdot 8 \cdot 3,1416 \cdot (0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot 1,3807 \cdot 10^{-23})^{3/2} (\epsilon T)^{3/2}} = 1,825 \cdot 10^6 / (\epsilon T)^{3/2} \text{ (л/моль)}^{1/2} \text{ К}^{3/2}.$$

Соотношения (III.50) и (III.52) определяют коэффициент активности отдельного иона, который нельзя измерить экспериментально. На основе определения среднего коэффициента активности [см. уравнение (III.13)] находим

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -h \sqrt{J} \frac{v_+ z_+^2 + v_- z_-^2}{v_+ + v_-}. \quad (III.53)$$

Учитывая условие электронейтральности $v_+ z_+ = -v_- z_-$, можно преобразовать множитель, содержащий заряды ионов и стехиометрические числа:

$$\frac{v_+ z_+^2 + v_- z_-^2}{v_+ + v_-} = \frac{-v_- z_+ z_- - v_+ z_+ z_-}{v_+ + v_-} = |z_+ z_-|.$$

Таким образом, окончательное выражение для среднего коэффициента активности, получившее название предельного закона Дебая — Гюккеля, принимает вид

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -|z_+ z_-| h \sqrt{J}. \quad (III.54)$$

Уравнение (III.54) можно сопоставить с экспериментальными данными. При этом следует учитывать, что теория дает средний рациональный коэффициент активности $f_{\pm}^{(N)}$, а экспериментальные данные для растворов электролитов обычно приводятся в шкале моляльностей (γ_{\pm}) и их поэтому необходимо пересчитывать по формуле (III.20). Согласно формуле (III.20) в разбавленных растворах ($m \leq 0,01$) $f_{\pm}^{(N)} \approx \gamma_{\pm}$, но при больших концентрациях различие в величинах $f_{\pm}^{(N)}$ и γ_{\pm} становится существенным. Так, например, для водных растворов NaCl при $m=0,1$ $\lg \gamma_{\pm} = -0,1088$, $\lg f_{\pm}^{(N)} = -0,1072$, а при $m=1$ $\lg \gamma_{\pm} = -0,1825$, $\lg f_{\pm}^{(N)} = -0,1671$.

Уравнение (III.54) позволяет объяснить ряд экспериментальных результатов, которые были известны еще до создания теории Дебая —

Гюккеля. Так, Я. Брэнстедом было обнаружено, что для растворов 1,1-валентных электролитов при $c \leq 0,01$ моль/л выполняется следующее эмпирическое соотношение:

$$\lg \gamma_{\pm} = \lg f_{\pm}^{(N)} = -0,5 \sqrt{c}.$$

Из уравнения (III.54) для водного раствора 1,1-валентного электролита при 20°C находим

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -\frac{1,825 \cdot 10^6}{(80,1 \cdot 293)^{3/2}} \sqrt{c} = -0,507 \sqrt{c},$$

что с точностью $\sim 1\%$ передает формулу Брэнстеда. Из уравнения (III.54) следует, что коэффициенты активности в растворах с одинаковой ионной силой должны быть одинаковыми. Это согласуется с законом Льюиса — Рендалла, который также был открыт раньше, чем была создана теория Дебая — Гюккеля. Теория правильно передает зависимость коэффициентов активности в разбавленных растворах от валентного типа электролита и от температуры. Используя выражение для коэффициента активности, можно рассчитать все парциальные моляльные термодинамические свойства раствора (моляльную энтропию, моляльный объем, теплоемкость, сжимаемость и термическое расширение и т. д.) при низких концентрациях. Теория Дебая и Гюккеля позволила предсказать эффект выделения тепла при разбавлении растворов электролитов, вызванный тем, что при разбавлении уменьшается взаимодействие между ионами. В разбавленных растворах теплота разбавления по этой теории должна быть пропорциональна \sqrt{c} , что было подтверждено на опыте. Учитывая, что предельный закон не содержит эмпирических параметров, отмеченные успехи теории Дебая — Гюккеля следует признать весьма значительными. Однако с увеличением концентрации расхождение между теорией и опытом становится все более существенным. Ниже приведены средние коэффициенты активности для водных растворов NaCl при 25°C:

m	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
$-\lg f_{\pm}^{(N)}$ (опытные)	0,0155	0,0327	0,0446	0,0859	0,1072
$-\lg f_{\pm}^{(N)}$, рассчитанные по (III.54)	0,0162	0,0362	0,0511	0,1162	0,1614

Справедливость теории Дебая и Гюккеля только в разбавленных растворах обусловлена следующими причинами:

1. Предположение о том, что заряд ионов размазан (непрерывен) в ионной атмосфере, выполняется лишь при условии, что можно пренебречь собственным объемом ионов, т. е. в достаточно разбавленных растворах. Только в этих условиях справедливо уравнение Пуассона (III.27), положенное в основу теории Дебая — Гюккеля.

2. Распределение Больцмана с дополнительным условием $z_i e_0 \psi \ll kT$ также справедливо только в разбавленных растворах. Используя формулу (III.42) при $r=1/\kappa$ и выражение (III.33), приходим к выводу, что в водных растворах 1,1-валентного электролита при 25°C это не-

равенство выполняется при $0,87\sqrt{c} \ll 1$, т. е. при $c \leq 0,01$ моль/л. Г. Крамерс (1927) на основе общих принципов статистической механики показал, что первое приближение теории Дебая — Гюккеля строго справедливо в растворах, для которых выполняется соотношение $\kappa^3/n_{i0} \leq 1,46\pi$, где n_{i0} — число ионов в 1 см³. В водных растворах 1,1-валентных электролитов это соотношение также подтверждает справедливость теории для условия $c \leq 0,01$ моль/л.

3. В теории Дебая — Гюккеля не учитывается изменение диэлектрической проницаемости раствора по сравнению с диэлектрической проницаемостью растворителя. В действительности величина ϵ уменьшается, так как диполи растворителя ориентируются по полю, создаваемому ионами (эффект диэлектрического насыщения). В разбавленных растворах этот эффект можно не учитывать, так как доля растворителя, связанного ионами, мала по сравнению с общим количеством растворителя.

4. Предельный закон Дебая — Гюккеля получен при рассмотрении ионов в виде математических точек [см. уравнения (III.41) и (III.45)]. Очевидно, что такое допущение справедливо только в разбавленных растворах, когда можно пренебречь собственным объемом ионов.

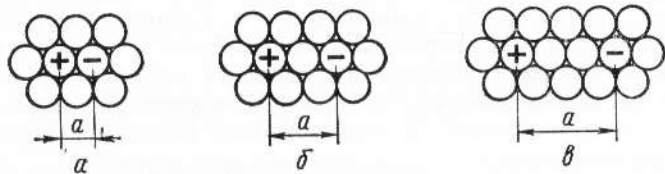


Рис. 9. Минимальное расстояние между ионами по различным моделям:

a — непосредственный контакт ионов; b — ионы разделены одной молекулой воды; c — ионы разделены двумя молекулами воды

Теория Дебая и Гюккеля учитывает только кулоновское ион — ионное взаимодействие и игнорирует другие виды взаимодействий (например, ион — дипольное взаимодействие, образование ассоциатов, комплексов и т. д.). Во втором приближении П. Дебай и Э. Гюккель учли собственные размеры ионов. Для этого константа интегрирования A_1 в уравнении (III.36) была взята в соответствии с формулой (III.40), а потенциал ионной атмосферы определялся как предел $[\varphi - \varphi_i]_{r \rightarrow a}$. Окончательный результат для среднего коэффициента активности имеет вид

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -\frac{|z_+z_-| h \sqrt{J}}{1 + \kappa a} = -\frac{|z_+z_-| h \sqrt{J}}{1 + aB \sqrt{J}}, \quad (III.55)$$

где параметр

$$B = \frac{e_0 (2N_A 10^3)^{1/2}}{(\epsilon e_0 kT)^{1/2}} = \frac{1,6022 \cdot 10^{-19} (2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 10^3)^{1/2}}{(0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot 1,3807 \cdot 10^{-23})^{1/2}} \frac{1}{\sqrt{\epsilon T}} = \frac{5,03 \cdot 10^{11}}{\sqrt{\epsilon T}} \text{ м}^{-1} \cdot (\text{л/моль})^{1/2} \cdot \text{К}^{1/2}.$$

Величина a по своему физическому смыслу соответствует расстоянию, до которого могут сближаться электрические центры двух ионов. Однако сольватация ионов делает эту величину неопределенной (рис. 9). Поэтому значение a подбирают, исходя из наилучшего соответствия формулы (III.55) экспериментальным данным. Таким образом, формула (III.55) является полуэмпирической. Результаты расчета по формуле (III.55) при $a=4,8 \text{ \AA}$ совпадают с экспериментальными данными для водных растворов NaCl при 25°C с точностью до $1 \div 2\%$ вплоть до $m=0,1$. Ниже приведены средние коэффициенты активности для водных растворов NaCl при 25°C:

m	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
$-\lg f_{\pm}^{(N)}$ (опытные)	0,0155	0,0327	0,0446	0,0859	0,1072
$-\lg f_{\pm}^{(N)}$ [расчитанные по (III.55) при $a=4,8$]	0,0154	0,0325	0,0441	0,0844	0,1077

Для водных растворов электролитов Э. Гюнтельберг предложил записывать уравнение (III.55) в более простой приближенной форме

$$\lg f_{\pm}^{(N)} \approx -\frac{|z_+z_-| h \sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}}, \quad (III.56)$$

которая эквивалентна предположению, что для всех электролитов при 25°C $a=3,04 \text{ \AA}$. Преимуществом формулы (III.56) является то, что она не содержит произвольных констант и в то же время хорошо описывает поведение многих электролитов вплоть до $J=0,1$.

Второе приближение теории Дебая — Гюккеля позволяет расширить диапазон концентраций ее применимости. Однако и во втором приближении нельзя полностью описать весь диапазон зависимости $f_{\pm}^{(N)}$ от m . Так, согласно формуле (III.55), при больших J величина $\lg f_{\pm}^{(N)}$ стремится к пределу, равному $-|z_+z_-| h/aB$. С другой стороны, экспериментальные значения γ_{\pm} при высоких концентрациях электролита начинают возрастать (см. рис. 7). В некоторых растворах это возрастание очень значительно. Так, например, в водном растворе HClO₄ при $m=16$ $\gamma_{\pm}=500$.

Физической основой падения активности по сравнению с концентрацией является притягательное взаимодействие частиц. Взаимное отталкивание частиц в растворе должно, наоборот, вызывать увеличение активности. В разбавленных растворах электролитов электростатическое притяжение ионов оказывается преобладающим: $\gamma_{\pm} < 1$ и падает с ростом концентрации. Учет собственного размера ионов эквивалентен учету сил отталкивания, не позволяющих ионам сближаться на расстояние, меньшее a . Второе приближение теории, учитывающее этот фактор, приводит к менее резко уменьшению коэффициента активности (рис. 10) и позволяет описать опытные данные в более широком интервале концентраций. Однако в концентрированных растворах большая часть молекул воды связана ионами, так что добавление новых порций электролита должно сопровождаться разрушением сольватных оболочек и преодолением сил ион — дипольного взаимодействия. Это эквивалентно преобладанию отталкиватель-

ного взаимодействия между ионами над притягательным взаимодействием и величинам $\gamma_{\pm} > 1$. Таким образом, переход к концентрированным растворам должен сопровождаться резким возрастанием коэффициентов активности. Чтобы описать возрастание коэффициентов активности при больших концентрациях раствора, в уравнение (III.55) было формально введено эмпирическое слагаемое CJ :

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + aB \sqrt{J}} + CJ, \quad (\text{III.57})$$

где C — константа. Уравнение (III.57) известно как третье приближение теории Дебая — Гюккеля. Эмпирическим подбором констант a и C можно описать экспериментальные данные по коэффициентам активности до концентраций m порядка $1 \div 2$ (рис. 10).

Уравнение третьего приближения теории Дебая — Гюккеля имеет простую форму, но константа C лишена определенного физического смысла. Р. Робинсон и Р. Стокс (1948) предложили иную количественную интерпретацию роста $\lg f_{\pm}^{(N)}$ при высоких концентрациях электролита. По теории Робинсона — Стокса формула второго приближения (III.55) должна применяться не к свободным, а к сольватированным ионам, мольная доля которых по отношению к свободному рас-

творителю отличается от мольной доли ионов без сольватной оболочки. На это, в частности, указывают экспериментальные значения параметра a , превышающие сумму кристаллографических радиусов катиона и аниона. Таким образом, возникает необходимость установления связи между коэффициентами активности $f_{\pm}^{(N)}$ и $f_{\pm(\text{сольв})}^{(N)}$. При этом применяется тот же прием, как и при установлении связи между стехиометрическим коэффициентом активности бинарного электролита и истинным коэффициентом активности ионов при учете его частичной диссоциации [см. уравнения (III.21) — (III.26)]. Окончательный результат можно представить в виде

$$\lg f_{\pm(\text{сольв})}^{(N)} = \lg f_{\pm}^{(N)} + \frac{n_s}{v} \lg a_0 + \lg \left(\frac{s+v-n_s}{s+v} \right), \quad (\text{III.58})$$

где n_s — число гидратации соли, т. е. $v_+ n_h^+ + v_- n_h^-$; a_0 — активность растворителя; $s = 1000/M_0 m$ — число молей растворителя, приходящихся на один моль безводного растворимого вещества. Приравнявая $\lg f_{\pm(\text{сольв})}^{(N)}$ правой части уравнения (III.55), получаем

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + aB \sqrt{J}} - \frac{n_s}{v} \lg a_0 - \lg \left(\frac{s+v-n_s}{s+v} \right). \quad (\text{III.59})$$

Поскольку $a_0 < 1$ и $\frac{s+v-n_s}{s+v} < 1$, то оба дополнительных слагаемых в уравнении (III.59) приводят к возрастанию коэффициента активности по сравнению со вторым приближением теории Дебая — Гюккеля, как это и следует из опыта. Подбирая параметры a и n_s , можно количественно описать экспериментальные коэффициенты активности до значений $J = 2 \div 4$ моль/л*. Хотя уравнение (III.59), как и третье приближение теории Дебая — Гюккеля, содержит два эмпирических параметра, его следует предпочесть формуле (III.57), поскольку величина n_s имеет определенный физический смысл. Если пренебречь вторым слагаемым в правой части уравнения (III.59) и предположить, что $n_s/(s+v) \ll 1$, то это уравнение можно привести к виду

$$\lg f_{\pm}^{(N)} \approx -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + aB \sqrt{J}} + \frac{M_0 n_s}{2,3 \cdot 1000} m, \quad (\text{III.60})$$

что в какой-то мере обосновывает третье приближение теории Дебая — Гюккеля. Однако коэффициент перед m , рассчитанный с использованием опытных значений n_s , оказывается существенно меньше коэффициента C . Так, например, для водных растворов NaCl $n_s = 3,5$ и, следовательно, $M_0 n_s / 2,3 \cdot 1000 = 0,027$, тогда как $C = 0,055$. Это расхождение объясняется пренебрежением вторым слагаемым в правой части уравнения (III.59).

Недостатком теории Робинсона — Стокса является то, что числа сольватации n_s , получаемые из сопоставления экспериментальных данных с уравнением (III.59), не аддитивны по отдельным ионам, например, $n_s^{(\text{NaCl})} - n_s^{(\text{KCl})} = 1,6$, но $n_s^{(\text{NaI})} - n_s^{(\text{KI})} = 3,0$.

4. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ДЕБАЯ — ГЮККЕЛЯ К СЛАБЫМ ЭЛЕКТРОЛИТАМ

Ион — дипольное и ион — ионное взаимодействия необходимо учитывать также при рассмотрении растворов слабых электролитов. Поэтому для слабого электролита CA, диссоциирующего по уравнению $CA \rightleftharpoons C^+ + A^-$, закон действия масс следует записать в виде

$$K_T = a_C + a_A - / a_{CA}, \quad (\text{III.61})$$

где K_T — термодинамическая константа диссоциации. Так как $a_{C^+} = c_{C^+} f_{C^+}$, $a_{A^-} = c_{A^-} f_{A^-}$ и $a_{CA} = c_{CA} f_{CA}$, то нетрудно вывести соотношение между K_T и кажущейся константой диссоциации K , определяемой уравнением (I.7):

$$K_T = \frac{c_{C^+} f_{C^+} c_{A^-} f_{A^-}}{c_{CA} f_{CA}} = K \frac{f_{C^+} f_{A^-}}{f_{CA}}, \quad (\text{III.62})$$

Согласно теории Дебая — Гюккеля, отличие активности от концентрации обусловлено только кулоновским взаимодействием. По-

* Строго говоря, теория Робинсона — Стокса позволяет рассчитать не коэффициент активности, а суммарную величину $\lg f_{\pm}^{(N)} + \frac{n_s}{v} \lg a_0$, так как активность воды a_0 берется из экспериментальных данных.

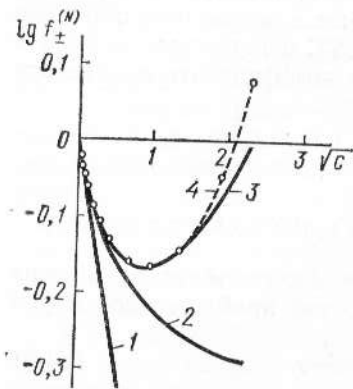


Рис. 10. Зависимость среднего коэффициента активности от ионной силы в водном растворе NaCl:

1 — первое приближение теории Дебая — Гюккеля; 2 — второе приближение теории Дебая — Гюккеля; 3 — третье приближение теории Дебая — Гюккеля; 4 — экспериментальные данные

этому для незаряженных частиц $f_{CA} = 1$ и, следовательно,

$$K_{\pm} = K f_{+} f_{-} = K f_{\pm}^2 \quad (\text{III.63})$$

или

$$pK_{\pm} = pK - 2 \lg f_{\pm} \quad (\text{III.64})$$

Так как степень диссоциации электролита равна α , то ионная сила раствора

$$J = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (\alpha c + \alpha c) = \alpha c.$$

Поэтому в достаточно разбавленных растворах, к которым применима теория Дебая — Гюккеля,

$$\lg f_{\pm} = -0,5 \sqrt{\alpha c}. \quad (\text{III.65})$$

Таким образом,

$$pK = pK_{\pm} - \sqrt{\alpha c}, \quad (\text{III.66})$$

т. е. pK зависит от концентрации слабого электролита.

Измерения в разбавленных водных растворах уксусной кислоты (рис. 11), а также в водных растворах других слабых органических кислот подтвердили вывод о линейной зависимости pK от $\sqrt{\alpha c}$ с наклоном, предсказываемым предельным законом Дебая — Гюккеля. В менее разбавленных растворах начинаются отклонения от уравнения (III.66) из-за неприменимости теории Дебая — Гюккеля. В растворах органических веществ при увеличении их концентрации может происходить также изменение свойств самого растворителя.

Подстановка активностей вместо концентрации необходима и при записи выражений для ионного произведения воды, произведения растворимости, констант ассоциации комплексных соединений и констант диссоциации амфолитов.

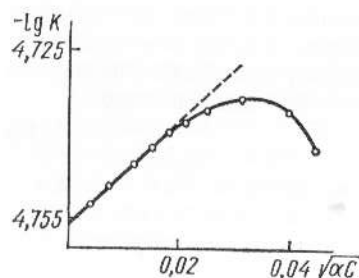


Рис. 11. Зависимость константы диссоциации уксусной кислоты от концентрации

5. РАСТВОРИМОСТЬ И ТЕОРИЯ ДЕБАЯ — ГЮККЕЛЯ

Предположим, что растворимость какой-либо малорастворимой соли $S_{v+} A_{v-}$ в чистом растворителе равна s_0 и растворенная соль полностью диссоциирована. Тогда концентрация катионов в растворе равна $v_+ s_0$, а концентрация анионов — $v_- s_0$, и правило произведения

растворимости приобретает вид

$$L_s = (v_+ s_0)^{v_+} (v_- s_0)^{v_-} f_0 = (v_+^{v_+} v_-^{v_-}) s_0^{v_+ v_-} f_0^{v_+ v_-} \quad (\text{III.67})$$

или для 1,1-валентной соли

$$L_s = s_0^2 f_0^2, \quad (\text{III.68})$$

где f_0 — средний коэффициент активности соли в ее насыщенном растворе. Если в раствор добавлена соль, не содержащая общих ионов с малорастворимой солью, то

$$L_s = s^2 f^2, \quad (\text{III.69})$$

где s — растворимость при добавлении в раствор посторонней соли; f — средний коэффициент активности. Растворимость изменяется в результате ион — ионного и ион — дипольного взаимодействий. Из уравнений (III.68) и (III.69) следует

$$s/s_0 = f_0/f \quad (\text{III.70})$$

или

$$\lg (s/s_0) = \lg f_0 - \lg f. \quad (\text{III.71})$$

Воспользовавшись для f_0 и f выражением предельного закона Дебая — Гюккеля, получаем

$$\lg (s/s_0) = |z_+ z_-| h (\sqrt{J} - \sqrt{J_0}), \quad (\text{III.72})$$

где J_0 — ионная сила раствора одной малорастворимой соли; J — ионная сила раствора в присутствии постороннего электролита.

Так как для данной соли при постоянной температуре $J_0 = \text{const}$, то теория Дебая — Гюккеля предсказывает линейную зависимость между $\lg (s/s_0)$ и \sqrt{J} с наклоном $|z_+ z_-| h$. Подобная зависимость действительно была получена для иодатов серебра, таллия, бария и некоторых комплексных аммиаков кобальта в присутствии хлорида натрия, нитрата калия и других солей в концентрациях, соответствующих пределам применимости теории Дебая — Гюккеля.

6. ИОННАЯ АССОЦИАЦИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В. К. Семенченко (1924) и Н. Бьеррум (1926) указали, что при расчетах в теории Дебая — Гюккеля не учитывается возможность приближения противоположно заряженных ионов на такие расстояния, на которых энергия электростатического притяжения ионов оказывается больше энергии их теплового движения. В результате этого фактически образуется новая частица — ионная пара. Для растворов симметричных электролитов ионная пара в целом незаряжена, но обладает дипольным моментом. В растворах несимметричных электролитов ионные пары несут заряд, отличный от заряда ионов раствора, и возможна дальнейшая ассоциация с участием этих ионных пар.

Ионные пары находятся в динамическом равновесии с ионами раствора. Время существования каждой отдельной ионной пары невелико. Однако в каждый момент времени часть ионов оказывается связанной в ионные пары, так что при термодинамическом рассмотрении необходимо учитывать удаление из раствора некоторого числа свободных ионов. По аналогии, с константой диссоциации в теории Аррениуса для процесса образования ионных пар



можно ввести константу ассоциации $K_{\text{асс}}$:

$$K_{\text{асс}} = a_{\text{C}^+} \cdot a_{\text{A}^-} / a_{\text{CA}} \quad (\text{III.73})$$

Однако такая аналогия является только внешней. Ионные пары следует отличать от ковалентных молекул СА, так как ионные пары образованы лишь электростатическими силами и расстояние между частицами C^+ и A^- в них больше, чем в СА.

Используя радиальную функцию распределения ионов вблизи центрального иона, Н. Бьеррум рассчитал вероятность W нахождения иона в некотором сферическом элементе объема толщиной dr на расстоянии r от центрального иона и обнаружил, что зависимость W от r имеет четко выраженный минимум при $r_{\text{мин}} = \frac{|z_+ z_-| e_0^2}{8\pi \epsilon_0 \epsilon kT}$. Величина $r_{\text{мин}}$ при 20°C равна 3,56 Å для водного раствора 1,1-валентного электролита и 14,2 Å для 2,2-валентного электролита. Н. Бьеррум предположил, что ионные пары образуются, если ионы сближаются на расстоянии $r < r_{\text{мин}}$. Интегрирование функции Wdr в пределах от r , равного сумме радиусов ионов, до $r_{\text{мин}}$ позволяет найти долю ионных пар в растворе, а следовательно, и константу ассоциации $K_{\text{асс}}$. Теория Бьеррума указывает, что вероятность образования ионных пар растет с ростом зарядов ионов и с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя. Подтверждение этих выводов было получено при изучении растворов феррицианида лантана $\text{LaFe}(\text{CN})_6$ в воде и в смесях воды с этанолом, глицеролом, ацетоном, диоксаном и глицином, а также для растворов азотокислого тетраизоамиламмония в различных смесях воды с диоксаном.

Теория Бьеррума является приближенной, так как исходит из сферической модели ионов, не учитывает дискретной молекулярной природы растворителя, сольватации ионных пар и другие эффекты. Поэтому предпринимались попытки ее усовершенствования, в частности, Р. Фуоссом и Ч. Краусом. По мере накопления экспериментального материала появилась также необходимость ввести классификацию ионных ассоциатов, подразделив их на следующие типы: а) контактные ионные пары, в которых катион и анион находятся в непосредственном контакте друг с другом; б) сольватированные ионные пары, в которых катион и анион связаны друг с другом через одну молекулу растворителя; в) сольватно разделенные (или рыхлые) ионные пары, в которых катион и анион удерживаются вместе электростатическими силами, но между ними имеется значительное неопределенное количество молекул растворителя; г) катионные, анионные и нейтральные ионные тройники, так называемые кластерные образования типа $\text{C}^+\text{A}^-\text{C}^+$, $\text{A}^-\text{C}^+\text{A}^-$, $\text{A}^-\text{C}^2+\text{A}^-$ и др.; д) квадруполь, например $\text{C}^+\text{A}^-\text{C}^+\text{A}^-$ и т. п.

Существование ионных пар подтверждено спектрофотометрическими исследованиями растворов, методами ЭПР и ЯМР.

Объединение ионов в пары и более сложные агрегаты влияет на электропроводность растворов и отражается на химической активности ионов в гомогенном катализе и многочисленных органических ре-

акциях с участием заряженных частиц. Поэтому концепция ионных пар широко используется при интерпретации механизма и закономерностей ионных реакций в жидкой фазе.

7. СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К ОПИСАНИЮ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Предпринимались и предпринимаются многочисленные другие попытки вывода количественных соотношений для термодинамических свойств растворов, охватывающих более широкий диапазон концентраций, чем классическая теория Дебая — Гюккеля. Эти попытки можно разделить на два больших направления: а) эмпирическое или полуэмпирическое направление; б) теоретическое направление, базирующееся на методах статистической и квантовой физики.

Первое направление исходит из анализа некоторых установленных опытным путем закономерностей и возможности их обобщения. Так, например, по Г. Харнеду и Б. Оуэну, экспериментальные данные по коэффициентам активности в интервале концентраций до 4 моль/л хорошо описываются уравнением

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = - \frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + aB \sqrt{J}} + CJ + DJ^2 \quad (\text{III.74})$$

Полуэмпирический подход, предложенный Г. И. Микулиным, основан на следующем уравнении для свободной энергии раствора электролита:

$$G = G_0 + RT \ln \Phi_1 - N\Phi_2 \quad (\text{III.75})$$

где G_0 отражает свойства воды и электролита в бесконечно разбавленном растворе; функция Φ_1 зависит только от концентрации образующих раствор частиц; N — число молей электролита; функция Φ_2 находится в сложной зависимости от концентрации раствора, температуры и давления и отражает отклонение реального раствора от идеального. В концентрированных растворах для функции Φ_2 предложено выражение

$$\Phi_2 = RT (a + b \sqrt{c}), \quad (\text{III.76})$$

где a и b — коэффициенты, зависящие от давления, температуры и природы электролита. Используя уравнение (III.76), можно рассчитать коэффициенты активности электролита и другие его термодинамические характеристики в концентрированных растворах, а также решить задачу о том, каким должно быть распределение плотности зарядов вокруг иона.

При теоретическом подходе к концентрированным растворам электролитов, с одной стороны, предпринимались попытки уточнить классическую модель теории Дебая — Гюккеля за счет учета следующих эффектов: 1) собственного объема ионов; 2) изменения диэлектрической проницаемости вблизи ионов вследствие диэлектрического насыщения растворителя; 3) изменения макроскопической диэлектрической проницаемости в объеме раствора в зависимости от концентрации; 4) из-

менения количества «свободного» растворителя; 5) изменения энергии сольватации ионов с концентрацией; 6) учета возможности ассоциации нескольких ионов; 7) изменения структуры раствора с концентрацией; 8) учета неполной диссоциации; 9) учета специфического взаимодействия ионов. Общий недостаток работ этого направления* состоит в том, что в каждой из них учитывают, как правило, только один или два из перечисленных эффектов. Поэтому такие работы не позволяют описать всю совокупность свойств растворов без привлечения дополнительных соображений, не содержащихся в исходных посылах теории.

Наибольший интерес на современном этапе представляют работы другого теоретического направления**, в которых пытаются рассчитать термодинамические и кинетические свойства растворов, исходя из концепции их ионномолекулярной структуры, с использованием общего статистического аппарата Гиббса и метода коррелятивных функций Боголюбова. При статистическом подходе рассматриваются функции распределения вероятностей положений комплексов из одной, двух, трех и т. д. частиц в растворе. Далее для совокупности этих функций составляется система интегро-дифференциальных уравнений, решение которой иногда удается последовательно осуществить применением методов асимптотических разложений по степеням специально подобранного малого параметра. Потенциальная энергия системы взаимодействующих частиц может быть представлена в виде суммы энергий всех парных взаимодействий. Поэтому в данном случае особую роль играет бинарная функция распределения.

Выбор бинарной функции распределения для систем, включающих кулоновское взаимодействие, встречает большие трудности. На всех расстояниях r , кроме очень малых, для бинарной функции $g_{ij}(r)$ с достаточной точностью можно использовать выражение

$$g_{ij}(r) = \exp(-r/\lambda) e^{-z_i z_j / 4\pi\epsilon_0 \epsilon kT}, \quad (III.77)$$

где $r_0 = |z_i z_j| e^2 / 4\pi\epsilon_0 \epsilon kT$; z_i и z_j — заряды ионов; $1/\lambda$ — дебаевский радиус.

Расхождение современных статистических теорий наблюдается в основном в ходе функций распределения на малых расстояниях. Теоретический расчет потенциала взаимодействия частиц на малых расстояниях чрезвычайно сложен и не может быть пока проведен однозначно, так как на таких расстояниях наряду с чисто отталкивательными и кулоновскими силами существенную роль играют квантово-механические дисперсионные и другие силы. Кроме того, при уточнении поведения бинарной функции распределения на малых расстояниях между ионами (концентрированные растворы) необходим учет микроскопической структуры растворителя.

* Это направление представлено работами В. Ла-Мера и К. Зандведа, Н. Бьерума, Р. Фуосса и Ч. Крауса, М. Эйгена и Е. Викке и др.

** Это теоретическое направление развивалось Дж. Кирквудом, Дж. Майером, Г. Фалькенгагеном, А. Е. Глауберманом и И. Р. Южновским, Г. А. Мартыновым, В. А. Кирьяновым, В. С. Крыловым, Ю. А. Чизмаджевым, В. С. Маркиным и др.

В связи с этим особый интерес вызывает построение статистической теории ионных растворов с использованием потенциала короткодействия произвольного вида. Согласно этой теории расчетное уравнение для коэффициентов активности можно представить в виде

$$\lg f_{\pm} = \lg f_{\kappa} + \omega c - \beta(c), \quad (III.78)$$

где член $\lg f_{\kappa}$ учитывает вклад, обусловленный электростатическим взаимодействием ионов; член ωc дает поправку на собственный объем ионов; член $\beta(c)$ характеризует специфическое взаимодействие ионов, причем

$$\beta(c) = \text{const} \int_{r_{\text{кр}}}^{r_c} r^2 \exp(-g_{ij}) \{ \exp[U_{ij}(r)] - 1 \} dr, \quad (III.79)$$

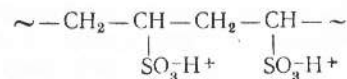
где g_{ij} — бинарная коррелятивная функция для кулоновской составляющей межионного потенциала взаимодействия; U_{ij} — потенциал короткодействия произвольного вида, применимый в области $r_{\text{кр}} < r < r_c$ ($r_{\text{кр}}$ — кристаллографический радиус иона, r_c — радиус сферы сольватации ионов).

Этот подход позволил развить в количественной форме концепцию специфического взаимодействия ионов в растворах и показать, что некулоновские эффекты при сближении ионов проявляются вследствие десольватации ионов (при перекрытии сфер сольватации) и сольватации ионных пар как целого (Ю. М. Кесслер). Одновременно был дан метод оценки истинной формы кривых потенциала близкодействия из экспериментальных данных.

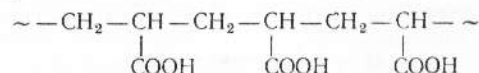
8. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

Полиэлектролитами называют полимерные соединения, содержащие ионогенные (т. е. способные образовывать ионы) группы. В растворе полиэлектролита присутствуют макроионы, заряженные группы которых связаны друг с другом химическими связями, и эквивалентное количество противоионов. При разбавлении растворов обычных электролитов расстояние между ионами возрастает, а силы взаимодействия падают. Для полиэлектролитов заряженные группы макроиона всегда расположены на небольших расстояниях друг от друга, что прежде всего и обуславливает особенности поведения растворов полиэлектролитов. Кроме того, размеры макроиона полиэлектролита на несколько порядков превышают размеры противоионов.

Полиэлектролиты подразделяют на поликислоты, полиоснования и полиамфолиты. Поликислоты и полиоснования делятся на сильные (ионизированные практически полностью при любых рН) и слабые, заряд которых определяется константами диссоциации ионогенных групп и рН раствора. Примерами сильных поликислот служат полиэтиленсульфокислота



полиперфторпропиленсульфокислота, полистиролсульфокислота и полифосфорная кислота (неорганический полимер). Слабой поликислотой является полиакриловая кислота



а также природные кислоты: полигалактуроновая, альгиновая, полиуроновые и др. Слабые полимерные основания представлены полимерами, содержащими атомы азота, способные присоединять протон

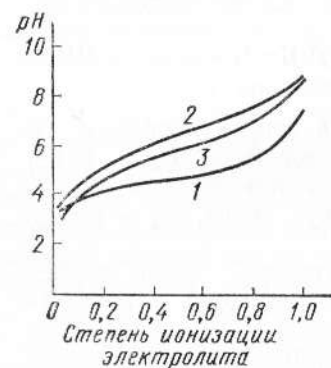


Рис. 12. Кривые потенциометрического титрования водных растворов:

1 — пропионовой кислоты; 2 — полиакриловой кислоты; 3 — полиакриловой кислоты в присутствии 0,1 н. NaCl

в водных средах, например поли-4-винилпиридин. При алкилировании атомов азота сила оснований возрастает. В цепи полиамфолитов содержатся кислотные и основные группы. Примером таких соединений служит сополимер метакриловой кислоты и 4-винилпиридина. Суммарный заряд полиамфолитных макроионов зависит от pH раствора и меняет знак в изоэлектрической точке. Белки и нуклеиновые кислоты относятся к полиамфолитам. Полиэлектролиты могут быть линейными и пространственно сшитыми. Последние применяются в качестве ионообменных материалов.

Свойства полиэлектролитов существенно отличаются от свойств обычных низкомолекулярных электролитов. Это можно продемонстрировать на примере кривых титрования их растворов. Метод титрования является самым простым, прямым и наиболее разработанным методом исследования растворов полиэлектролитов. На рис. 12 сопоставлены кривые титрования полиакриловой кислоты и ее низкомолекулярного аналога — пропионовой кислоты. Полимерная кислота ведет себя как более слабая кислота, хотя в обеих кислотах ионогенные группы одинаковы. Это явление становится понятным, если учесть, что при возрастании степени ионизации α_i растет заряд макроиона и, следовательно, работа отрыва протона от ионогенной группы, т. е. по мере ионизации поликислота ведет себя как все более слабый электролит. Если добавить в раствор полиэлектролита некоторое количество обычного электролита, то ионы последнего экранируют заряд макроиона и кривая титрования приближается к кривой титрования низкомолекулярной кислоты.

Таким образом, степень ионизации слабого полиэлектролита с N ионогенными группами зависит от N различных констант ионизации. Удаление первого протона от поликислоты характеризуется константой диссоциации K_0 , не искаженной электростатическим влиянием других групп, а свободная энергия реакции диссоциации первой группы равна $-kT \ln K_0$. Обозначим константу диссоциации неко-

торой n -й группы через K_n . Тогда свободная энергия диссоциации этой группы составит $-kT \ln K_n$. Так как к моменту отщепления n -й группы макроион уже обладает свободной электростатической энергией $G_{эл}$, то можно записать

$$-kT \ln K_n = -kT \ln K_0 + \partial G_{эл} / \partial n, \quad (III.80)$$

где $dG_{эл}/dn$ характеризует изменение свободной электростатической энергии макроиона при увеличении его заряда на единицу. Степень ионизации полиэлектролита $\alpha_i = n/N$, а потому

$$K_n = \frac{[H^+] n}{N-n} = \frac{[H^+] \alpha_i}{1-\alpha_i}. \quad (III.81)$$

Из уравнений (III.80) и (III.81) получаем

$$pH = pK_0 + \lg \frac{\alpha_i}{1-\alpha_i} + \frac{0,434}{kT} \frac{\partial G_{эл}}{\partial n}. \quad (III.82)$$

Отсюда следует

$$G_{эл}/N = 2,303kT \int_0^{\alpha_i} \left(pH - \lg \frac{\alpha_i}{1-\alpha_i} - pK_0 \right) d\alpha_i, \quad (III.83)$$

т. е. величина $G_{эл}/N$ равна площади под кривой в координатах:

$$\left(pH - \lg \frac{\alpha_i}{1-\alpha_i} - pK_0 \right) - \alpha_i.$$

Кривые титрования для данного полиэлектролита, молекулы которого имеют разные, но достаточно большие длины цепей, не зависят от длины цепи, т. е. основной вклад в электростатическую свободную энергию вносит взаимодействие близлежащих групп. Ход кривых титрования часто осложняется агрегацией и конформационными переходами, и метод потенциометрического титрования позволяет исследовать эти явления.

Статистические теории полиэлектролитов можно рассматривать как попытки применения подхода Дебая и Гюккеля к описанию поведения многовалентных ионов. Они включают расчет потенциала электростатического поля макроиона, имеющего заранее заданную конформацию. Обычно используют сферические или цепные модели макроионов, что означает применимость соответствующих теорий к определенным группам полиэлектролитов. При расчете потенциала в сферических моделях предполагают равномерное непрерывное распределение заряда или по поверхности, или в объеме сферы. В моделях «жесткого стержня» макроион рассматривают в виде цилиндра с зарядами, размазанными по поверхности или в объеме, или с дискретными равноудаленными зарядами. Предложены теории, в основе которых лежит модель случайно свернутой цепи с нанесенными на нее дискретными зарядами. Вокруг каждого фиксированного заряда создается ионная атмосфера, подобная существующей в растворе низкомолекулярного электролита с ионной силой, соответствующей кон-

центрации подвижных ионов. Для потенциала электростатического поля используется предельный закон Дебая — Гюккеля.

Было получено следующее выражение для свободной электростатической энергии раствора полиэлектролита:

$$G_{эл} = (n^2 e_0^2 / 4\pi \epsilon_0 \epsilon h) \ln [1 + (6h/\kappa NA^2)] + kT \left[A^{-1} \int_0^h \beta dh - 2 \ln h \right], \quad (III.84)$$

где β — обратная функция Ланжевена $L^{-1}(x)$ от переменной $x = h/NA$; A — длина одного звена полимерной цепи; κ — величина, обратная дебаевскому радиусу; h — расстояние между концами макроиона. Отсюда следует

$$\left(\frac{\partial G_{эл}}{\partial n} \right)_{\kappa, h} = \frac{ne_0^2}{2\pi \epsilon_0 \epsilon h} \ln \left(1 + \frac{6h}{\kappa NA^2} \right). \quad (III.85)$$

Изменение свободной электростатической энергии может быть получено экспериментально из кривых титрования. Сопоставление расчета и опыта указывает на приближенный характер соотношения (III.85).

Из уравнения (III.84) можно получить выражение для коэффициента активности f_i подвижных ионов в растворе полиэлектролита. Так как $kT \ln f_i = n_p (\partial G_{эл} / \partial n_i)$, то

$$-\ln f_i = (n_p z_i^2 e_0^2 / 8\pi \epsilon_0 \epsilon kT) \sum n_i [\chi (1 + \chi)], \quad (III.86)$$

где n_i — число i -х ионов; n_p — число молекул полимера в единице объема; $\chi = 6h/\kappa NA^2$. Уравнение (III.86) приближенно описывает опытные зависимости коэффициентов активности от концентрации полимера и от концентрации соли в растворе полиэлектролита. В поведении полиэлектролитов большую роль играет связывание противоионов макроионом, которое обусловлено кулоновским взаимодействием и предсказывается общими электростатическими теориями, но может быть, кроме того, вызвано специфическим взаимодействием между малыми ионами и макроионом.

Глава IV

НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕРАВНОВЕСНЫХ ЯВЛЕНИЙ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Рассмотренные ион — дипольное и ион — ионное взаимодействия относились к равновесным условиям, когда макроскопическое состояние системы, характеризуемое термодинамическими функциями, не изменялось во времени. Однако равновесие в растворах электролитов всегда является динамическим, усредненным по времени и по объему. Частицы раствора (ионы и диполи растворителя) все время совершают хаотические движения, которые осуществляются периоди-

ческими перескоками с одного места на другое. Но в среднем эти перемещения частиц скомпенсированы, так что направленного макроскопического перехода ионов и диполей в условиях равновесия не происходит. Если в растворе электролита наблюдаются ионные равновесия, то они также носят динамический характер. Например, реакция



протекает в обоих направлениях, но скорости прямого и обратного процессов при равновесии одинаковы, так что средняя концентрация ионов и недиссоциированных молекул в растворе остается постоянной. Вызвать в растворе электролита неравновесные явления можно следующими способами: 1) изменением концентрации (точнее активности) растворенного вещества в одной части раствора по отношению к другой без изменения химического состава раствора; 2) наложением электрического поля, которое вызовет направленное перемещение заряженных частиц; 3) изменением состава раствора по отношению к равновесной концентрации возможных для данной системы веществ.

В первом способе количество перескоков данной частицы i в направлении уменьшения ее концентрации оказывается больше, чем количество перескоков этой частицы в обратном направлении. В результате этого возникает поток диффузии. Поскольку неравновесный процесс в электрохимической системе (см. рис. 1), например электролиз в растворе, сопровождается изменением концентрации реагирующих веществ вблизи поверхности электродов по сравнению с концентрацией этих веществ в объеме раствора, то закономерности диффузии ионов имеют непосредственное отношение к электрохимии.

Во втором способе наложение электрического поля изменяет вероятность перескоков заряженных частиц по полю и против поля: у катионов количество перескоков по полю превышает количество перескоков против поля, у анионов наблюдается обратная картина. Таким образом, в результате наложения электрического поля возникают потоки миграции катионов и анионов. Миграция ионов, составляющая основу электропроводности электролитов, сопровождает работу электрохимических систем и также непосредственно связана с электрохимией.

В третьем способе изменение состава раствора нарушает ионное равновесие и вызывает химическую реакцию, в ходе которой происходит восстановление ионного равновесия. Ионные реакции в растворах электролитов представляют собой частный случай гомогенных химических реакций и изучаются в основном химической кинетикой. Отличительной особенностью многих из них является большая скорость по сравнению с другими процессами в растворах. Некоторые из ионных реакций, например ассоциация аниона кислотного остатка и иона гидроксония, идут без энергии активации и характеризуются константами скорости порядка 10^{11} л/моль·с.

Иногда процесс электролиза сопровождается химическим превращением реагирующих веществ или продуктов реакции в приэлектродном слое раствора электролита. Так, например, при электрохимиче-

ском восстановлении пировиноградной кислоты на ртутном катоде в определенных условиях в электродной реакции участвуют только недиссоциированные молекулы этой кислоты, тогда как в растворе присутствуют в основном ионы H_3O^+ и CH_3COCO^- . Поэтому электродной реакции предшествует гомогенная химическая реакция



и ее кинетические закономерности отражаются на скорости всего электрохимического процесса. В этих условиях электрохимические измерения позволяют определить константу скорости соответствующей химической реакции. Однако в настоящее время кинетика ионных реакций в основном исследуется релаксационными методами.

2. ДИФфуЗИЯ И МИГРАЦИЯ ИОНОВ

Диффузия и миграция обусловлены большим количеством перескоков ионов за единицу времени в некотором определенном направлении по сравнению с другими направлениями. Статистическая обработка этих процессов показывает, что поток диффузии j_d , т. е. количество частиц, диффундирующих через единичную площадку в единицу времени, пропорционален концентрации этих частиц c_i и градиенту их химического потенциала:

$$j_d = -k_d c_i \text{grad } \mu_i, \quad (\text{IV.1})$$

где k_d — константа пропорциональности, которую можно выразить через среднюю длину перескоков иона l и необходимую для этих перескоков энергию активации ΔG^\ddagger :

$$k_d = \frac{l^2}{2hN_A} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right), \quad (\text{IV.2})$$

где h — постоянная Планка; N_A — постоянная Авогадро. Знак «—» в уравнении (IV.1) указывает на то, что частицы перемещаются в направлении, противоположном увеличению концентрации. Уравнение (IV.1) можно преобразовать к виду

$$j_d = -D_i \text{grad } c_i, \quad (\text{IV.3})$$

где

$$D_i = k_d RT \left(1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln c_i}\right); \quad (\text{IV.4})$$

D_i — коэффициент диффузии. Уравнение (IV.3) известно как первый закон Фика.

С другой стороны, поток миграции j_m оказывается пропорционален концентрации ионов c_i и градиенту электрического потенциала:

$$j_m = -\frac{z_i}{|z_i|} u_i c_i \text{grad } \varphi. \quad (\text{IV.5})$$

Константой пропорциональности здесь является величина u_i , называемая абсолютной скоростью движения иона,

поскольку она определяет среднюю скорость движения иона при единичной напряженности электрического поля ($X=1$ В/м): $u_i = v_i/X$, где v_i — скорость перемещения ионов, м/с. Знак «—» в уравнении (IV.5) связан с тем, что направление движения катионов ($z_i > 0$) совпадает с направлением поля X , а $X = -\text{grad } \varphi$.

В общем случае ион движется как под действием градиента химического потенциала, так и под действием градиента электрического потенциала. Поэтому общий поток ионов представляет собой сумму потоков диффузии и миграции

$$j = j_d + j_m, \quad (\text{IV.6})$$

а общей действующей на ион силой является градиент электрохимического потенциала, определяемого соотношением

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi, \quad (\text{IV.7})$$

так что

$$\text{grad } \bar{\mu}_i = \text{grad } \mu_i + z_i F \text{grad } \varphi. \quad (\text{IV.8})$$

Если ионы сорта i в среднем не перемещаются в растворе, т. е. $j_d + j_m = 0$, то $\text{grad } \bar{\mu}_i = 0$. Из уравнения (IV.8) следует, что при этом

$$\text{grad } \mu_i = -z_i F \text{grad } \varphi. \quad (\text{IV.9})$$

Иначе говоря, не изменяющееся во времени распределение данного сорта ионов в растворе не обязательно соответствует $\text{grad } \mu_i = 0$ и $\text{grad } \varphi = 0$, а может быть результатом взаимной компенсации градиентов химического и электрического потенциалов. Это позволяет установить связь между абсолютной скоростью движения иона u_i и коэффициентом диффузии D_i . Из уравнений (IV.5) и (IV.9) при $j_d + j_m = 0$ следует

$$j_d = -j_m = -\frac{u_i c_i}{|z_i| F} \text{grad } \mu_i. \quad (\text{IV.10})$$

Сравнивая уравнения (IV.1) и (IV.10), получаем

$$k_d = u_i / |z_i| F, \quad (\text{IV.11})$$

что после подстановки в (IV.4) дает

$$D_i = u_i \frac{RT}{|z_i| F} \left(1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln c_i}\right). \quad (\text{IV.12})$$

При $c_i \rightarrow 0$ $f_i \rightarrow 1$, $D_i = D_i^0$ и $u_i = u_i^0$, а потому

$$D_i^0 = \frac{RT}{|z_i| F} u_i^0 = \frac{kT}{|z_i| e_0} u_i^0. \quad (\text{IV.13})$$

Формула (IV.13) называется уравнением Нернста — Эйнштейна. Она связывает коэффициент диффузии при бесконечном разведении с абсолютной скоростью движения иона также при $c \rightarrow 0$.

Из сопоставления формул (IV.2) и (IV.11) можно получить зависимость абсолютной скорости движения иона u_i от средней длины

и энергии активации перескоков иона в растворе электролита:

$$u_i = \frac{l^2 e_0 |z_i|}{2h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right). \quad (IV.14)$$

Рассмотрим диффузию электролита $M_{v+}A_{v-}$ (рис. 13), который полностью диссоциирует на ионы M^{z+} и A^{z-} из области раствора с концентрацией c_1 в область с концентрацией c_2 ($c_1 > c_2$). Если коэффициенты диффузии катионов и анионов равны между собой, то процесс ничем не отличается от обычной диффузии незаряженных частиц. Однако если $D_+ \neq D_-$, то в растворах электролитов возникают специфические явления. Предположим, что $D_- > D_+$ (например, в водном растворе NaCl). При этом условии анионы в начальный момент процесса диффузии будут перемещаться слева направо (рис. 13) быстрее, чем катионы. В результате этого произойдет пространственное разделение зарядов и возникнет электрическое поле, которое будет ускорять движение катионов и замедлять движение анионов. Следовательно, через некоторый промежуток времени скорости перемещения катионов и анионов выравняются ($v_+ = v_-$) и в этих условиях можно говорить об общем потоке электролита. Однако этот поток не является обычным потоком диффузии, поскольку между двумя областями раствора с концентрациями c_1 и c_2 устанавливается стационарная разность потенциалов — так называемый диффузионный потенциал $\Delta\varphi_{\text{дифф}}$.

Для упрощения количественных соотношений, описывающих рассматриваемую систему, допустим, что соотношение Нернста — Эйнштейна справедливо не только в бесконечно разбавленном растворе, но и при конечных концентрациях ионов M^{z+} и A^{z-} . Тогда для общих потоков катионов и анионов, учитывая формулы (IV.3), (IV.5) и (IV.13), получим

$$i_+ = -D_+ \text{grad } c_+ - \frac{z_+ F}{RT} D_+ c_+ \text{grad } \varphi, \quad (IV.15a)$$

$$i_- = -D_- \text{grad } c_- + \frac{|z_-| F}{RT} D_- c_- \text{grad } \varphi. \quad (IV.15b)$$

Скорость перемещения ионов можно определить через отношение $j_i/c_i = v_i$. Но поскольку в стационарных условиях $v_+ = v_-$, т. е. $j_+/c_+ = j_-/c_-$, то

$$\frac{D_+}{c_+} \text{grad } c_+ + \frac{z_+ F}{RT} D_+ \text{grad } \varphi = \frac{D_-}{c_-} \text{grad } c_- - \frac{|z_-| F}{RT} D_- \text{grad } \varphi. \quad (IV.16)$$

Так как $c_+ = v_+ c$ и $c_- = v_- c$, то

$$\text{grad } c_+/c_+ = \text{grad } c_-/c_- = \text{grad } c/c. \quad (IV.17)$$

Решая уравнение (IV.16) относительно $\text{grad } \varphi$, получаем с учетом соотношений (IV.17)

$$\text{grad } \varphi = \frac{D_- - D_+}{z_+ D_+ + |z_-| D_-} \frac{RT}{F} \frac{\text{grad } c}{c}. \quad (IV.18)$$

Если выражение (IV.18) подставить в одно из соотношений (IV.16), то для общей скорости перемещения катионов и анионов в стационарных условиях получается формула

$$v = -\frac{(z_+ + |z_-|) D_+ D_-}{z_+ D_+ + |z_-| D_-} \frac{\text{grad } c}{c}. \quad (IV.19)$$

Таким образом, общий поток электролита можно представить в виде

$$j = v c = -D_{\text{эфф}} \text{grad } c, \quad (IV.20)$$

где

$$D_{\text{эфф}} = \frac{(z_+ + |z_-|) D_+ D_-}{z_+ D_+ + |z_-| D_-}. \quad (IV.21)$$

$D_{\text{эфф}}$ называется эффективным коэффициентом диффузии электролита. Термин «эффективный» отражает то, что в действительности перемещение ионов в рассматриваемых условиях происходит не только за счет диффузии, но и под действием электрического поля.

Если проинтегрировать уравнение (IV.18) в пределах от c_1 до c_2 , то можно получить следующее выражение для диффузионного потенциала:

$$\Delta\varphi_{\text{дифф}} = \frac{D_- - D_+}{z_+ D_+ + |z_-| D_-} \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}. \quad (IV.22)$$

Для системы, представленной на рис. 13, $\Delta\varphi_{\text{дифф}}$ определяет разность потенциалов между правой и левой частями сосуда, разделенного пористой перегородкой. При выбранных условиях $D_- > D_+$ и $c_1 > c_2$ величина $\Delta\varphi_{\text{дифф}} < 0$; это соответствует тому, что правая сторона пористой перегородки заряжается отрицательно по отношению к ее левой стороне за счет первоначальной более быстрой диффузии анионов. Из уравнений (IV.21) и (IV.22) вытекает, что при равенстве коэффициентов диффузии катионов и анионов $D_{\text{эфф}} = D_+ = D_-$, а диффузионный потенциал $\Delta\varphi_{\text{дифф}} = 0$.

3. УДЕЛЬНАЯ И ЭКВИВАЛЕНТНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электропроводность раствора электролита обеспечивается за счет потоков миграции ионов, присутствующих в данном растворе. Во избежание осложнений, связанных с одновременной диффузией, при изучении электропроводности растворов эксперимент необходимо проводить таким образом, чтобы при движении ионов не возникал градиент химического потенциала. Этого можно достичь при использовании переменного тока. При наложении на раствор переменной разности потенциалов ионы колеблются около некоторого среднего положения и $\text{grad } \mu_i = 0$.

Обычно электропроводность раствора определяют при помощи моста переменного тока (рис. 14), сравнивая сопротивление электрохимической ячейки R_x с сопротивлением магазина R_m . Если мост находится в состоянии баланса, о чем судят по отсутствию переменного напряжения на клеммах осциллографа O , то выполняется соотношение

$$R_x/R_m = R_1/R_2 \quad (IV.23)$$

Из соотношения (IV.23) при известных R_1 , R_2 и R_m легко определяется сопротивление R_x . Состояние баланса моста достигается или варьированием сопротивления магазина R_m при $R_1 = \text{const}$ и $R_2 = \text{const}$, или варьированием соотношения R_1/R_2 (при помощи реохорда) при $R_m = \text{const}$.

Как и для обычных металлических проводников, сопротивление растворов рассчитывается по формуле

$$R = \rho l/s, \quad (IV.24)$$

где ρ — удельное сопротивление; l — длина проводника (расстояние между электродами); s — площадь поперечного сечения проводника

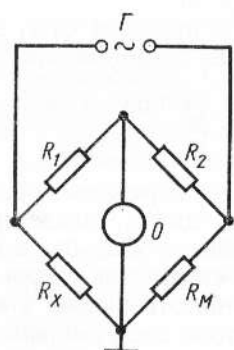


Рис. 14. Схема моста переменного тока для измерения электропроводности:

R_1, R_2, R_m, R_x — сопротивления; G — генератор переменного тока; O — осциллограф

(для растворов — площадь электродов). Величина $1/\rho = \kappa$ называется удельной электропроводностью. Из формулы (IV.24) следует, что

$$\kappa = l/sR \quad (IV.25)$$

и, следовательно, размерность удельной электропроводности $\text{Ом}^{-1} \times \text{м}^{-1} = \text{См/м}$. Удельная электропроводность раствора характеризует электропроводность объема раствора, заключенного между двумя

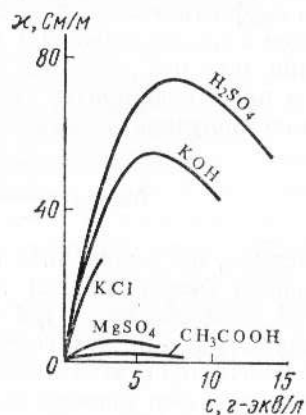


Рис. 15. Зависимость удельной электропроводности от концентрации в водных растворах

параллельными электродами, имеющими площадь по 1 м^2 и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

Поскольку измеряемое сопротивление R_x зависит от геометрии ячейки, размеров электродов и расстояния между ними, то практически всегда определяют константу ячейки $\kappa/R_x = l/s$, используя стандартный раствор с известным значением κ . Так, например, в растворе KCl , содержащем в 1 кг $0,7453 \text{ г}$ соли, при 18°C $\kappa = 0,0122 \text{ См/м}$. Зависимость удельной электропроводности от концентрации в водных растворах некоторых электролитов представлена на рис. 15. При $c \rightarrow 0$ величина κ стремится к удельной электропроводности чистой воды, которая составляет приблизительно 10^{-8} См/м и обусловлена присутствием ионов H_3O^+ и OH^- , возникающих в результате диссоциации воды: $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$. С ростом концентрации электролита κ вначале увеличивается, что отвечает увеличению числа ионов в растворе. Однако чем больше ионов в растворе, тем сильнее проявляется ион — ионное взаимодействие, приводящее к замедлению движения ионов, а также к их ассоциации. Поэтому почти всегда зависимость удельной электропроводности от концентрации электролита проходит через максимум (рис. 15).

Чтобы выделить эффекты ион — ионного взаимодействия, удельную электропроводность κ делят на z_+v_+c , где c — число молей в единице объема:

$$\Lambda = \kappa / z_+v_+c = \kappa / c |z_-|v_- \quad (IV.26)$$

Величина Λ называется эквивалентной электропроводностью; она представляет собой электропроводность объема электролита, содержащего 1 г-экв растворенного вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, которые расположены на расстоянии 1 м друг от друга. Размерность эквивалентной электропроводности равна $\text{м}^2/\text{Ом} \cdot \text{г-экв} = \text{м}^2 \cdot \text{См/г-экв}$. Поэтому в формуле (IV.26) концентрацию c следует выражать в моль/м³: $1 \text{ моль/л} = 10^3 \text{ моль/м}^3$. Чем меньше концентрация раствора, тем больший его объем приходится на 1 г-экв и, следовательно, тем большая площадь электродов покрыта раствором. Таким образом, уменьшение числа переносчиков тока в единице объема раствора с его разведением компенсируется увеличением «поперечного сечения» проводника. Поэтому если бы потоки миграции не зависели от ион — ионного взаимодействия, то Λ сохранялась бы постоянной при всех концентрациях. В реальных системах эквивалентная электропроводность зависит от концентрации, причем эта зависимость тем резко выражена, чем больше концентрация раствора (рис. 16). При $c \rightarrow 0$ величина Λ стремится к своему предельному значению Λ^0 , отвечающему отсутствию ион —

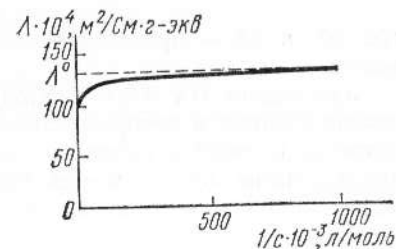


Рис. 16. Зависимость эквивалентной электропроводности от разведения для водного раствора KCl

ионного взаимодействия. В растворах слабых электролитов, где ион — ионное взаимодействие приводит к образованию нейтральных молекул уже при очень низких концентрациях ионов, выход Λ на предел экспериментально наблюдать не удается.

В растворе бинарного электролита ток переносится катионами и анионами. Поэтому для плотности тока при условиях $\text{grad } \mu_i = 0$ согласно уравнению (IV.5) можно записать

$$i = z_+ e_0 N_A j_+ + z_- e_0 N_A j_- = -z_+ F u_+ c_+ \text{grad } \varphi - |z_-| F u_- c_- \text{grad } \varphi. \quad (\text{IV.27})$$

Из условия электронейтральности в растворе слабого электролита имеем $z_+ c_+ = |z_-| c_- = \alpha z_+ v_+ c = \alpha |z_-| v_- c$, а потому уравнение (IV.27) можно переписать в виде

$$i = -\alpha z_+ v_+ c F \text{grad } \varphi (u_+ + u_-). \quad (\text{IV.28})$$

С другой стороны, плотность тока i можно выразить, исходя из закона Ома. В сочетании с формулой (IV.26) это дает

$$i = -\kappa \text{grad } \varphi = -z_+ v_+ \Lambda c \text{grad } \varphi. \quad (\text{IV.29})$$

Сравнивая уравнения (IV.28) и (IV.29), приходим к выводу, что

$$\Lambda = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-), \quad (\text{IV.30})$$

где величины $\lambda_+ = F u_+$ и $\lambda_- = F u_-$ называются подвижностями ионов. В растворах сильных электролитов, для которых $\alpha = 1$,

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_-. \quad (\text{IV.31})$$

При бесконечном разведении, когда $\alpha \rightarrow 1$, оба уравнения (IV.30) и (IV.31) переходят в

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0, \quad (\text{IV.32})$$

где λ_+^0 и λ_-^0 — предельные подвижности (или электропроводности) ионов.

Уравнения (IV.30) — (IV.32) отражают закон Кольрауша, физическая сущность которого состоит в том, что в растворе электролита катионы и анионы переносят электрический ток независимо друг от друга. Ниже представлены предельные эквивалентные электропроводности Λ^0 для водных растворов хлоридов щелочных металлов при 25°C:

Соль	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
$\Lambda^0 \cdot 10^4, \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{г} \cdot \text{экв.}$	115,0	126,5	149,9	154,2	153,6

В теории Аррениуса предполагалось, что подвижности ионов не зависят от концентрации (т. е. $\lambda_i = \lambda_i^0$), а отличие Λ от Λ^0 обусловлено только частичной диссоциацией электролита. При этом допущении

$$\Lambda = \alpha \Lambda^0. \quad (\text{IV.33})$$

Формула (IV.33) использовалась для расчета степени диссоциации. Однако для растворов сильных электролитов величины α , рассчитанные по формуле (IV.33), не совпадают с результатами определения степени диссоциации другими методами. По формуле (IV.33)

все виды ион — ионного взаимодействия, приводящего к замедлению движения ионов, сводятся к простому уменьшению концентрации переносчиков тока. Это справедливо лишь для разбавленных растворов слабых электролитов, для которых можно в первом приближении пользоваться формулой (IV.33). В этих условиях экспериментально подтверждается следующая зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации

$$\lg \Lambda = \text{const} - 1/2 \lg c, \quad (\text{IV.34})$$

которая непосредственно вытекает из уравнений (I.9) и (IV.33). С другой стороны, для разбавленных растворов сильных 1,1-валентных электролитов Кольраушем было получено эмпирическое соотношение

$$\Lambda = \Lambda^0 - \text{const} \sqrt{c}, \quad (\text{IV.35})$$

находящееся в противоречии с теорией Аррениуса.

4 ЧИСЛА ПЕРЕНОСА И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Как следует из закона Кольрауша, эквивалентная электропроводность определяет сумму подвижностей катиона и аниона. Для нахождения подвижности отдельного иона нужно дополнительно знать числа переноса, которые характеризуют долю тока, переносимую катионами и анионами. Для бинарного электролита, исходя из уравнения (IV.28), получаем

$$t_+ = \frac{i_+}{i} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (\text{IV.36a})$$

и

$$t_- = \frac{i_-}{i} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}, \quad (\text{IV.36b})$$

где t_+ и t_- — числа переноса катиона и аниона.

Если раствор содержит несколько электролитов, число переноса i -го иона равно

$$t_i = \frac{|z_i| c_i \lambda_i}{\sum_k |z_k| c_k \lambda_k} = \frac{|z_i| c_i \lambda_i}{\kappa}. \quad (\text{IV.37})$$

В растворе бинарного электролита $t_+ + t_- = 1$. Если в уравнения (IV.36) подставить величины λ_+^0 и λ_-^0 , то получаются предельные числа переноса t_+^0 и t_-^0 , которые характеризуют долю тока, переносимую катионами и анионами при отсутствии ион — ионного взаимодействия. Если $\lambda_+^0 \neq \lambda_-^0$, то это взаимодействие в неодинаковой степени отражается на подвижностях катионов и анионов, а потому $t_i \neq t_i^0$.

Рассмотрим методы определения чисел переноса. Все эти методы связаны с наложением на раствор электролита или с возникновением в нем постоянной разности потенциалов. Если на раствор при помощи двух электродов наложить постоянное напряжение, то катионы начинают двигаться к катоду, а анионы — к аноду. Допустим, что на границах раздела между электродами и раствором не протекают электро-

химические реакции. Тогда у катода возникает избыток катионов, а у анода — избыток анионов. Такое разделение зарядов ослабляет внешнее электрическое поле. С другой стороны, возникающие градиенты μ_+ и μ_- у катода и анода также противодействуют потокам катионов и анионов. В результате этого через некоторый очень малый промежуток времени перемещение ионов в растворе прекращается. Иное положение возникает, если ионы раствора могут вступать в электрохимические реакции на границах электрод — раствор. В этих условиях изменения концентрации ионов вблизи поверхности электродов компенсируются потоками ионов в объеме раствора. Таким образом, длительное прохождение постоянного тока через раствор электролита возможно лишь при протекании электрохимических реакций на поверхности двух электродов. Процессы превращения вещества на электродах подчиняются законам Фарадея:

1) количество вещества, выделившегося на электроде при пропускании через него постоянного тока, пропорционально силе тока и времени электролиза;

2) при постоянном количестве пропущенного через электрод электричества масса выделившегося вещества пропорциональна химическому эквиваленту этого вещества.

Оба эти закона можно объединить следующей формулой:

$$n = Q/F, \quad (IV.38)$$

где n — число грамм-эквивалентов вещества, вступившего в электрохимическую реакцию при пропускании через границу электрод — раствор Q кулонов электричества; $F = 96\,485$ Кл/г-экв — число Фарадея.

Предположим, что электрохимическая ячейка, через которую проходит постоянный ток, разделена на три отсека I—III пористыми перегородками (рис. 17). В каждом из отсеков вначале находится раствор соли $M_{v+}A_{v-}$ с одинаковой заданной концентрацией. Оба электрода изготовлены из металла M , соответствующего катионам M^{z+} (например, из меди для раствора $CuSO_4$). Рассмотрим, что произойдет в отсеке I, прилегающем к катоду, после пропускания через систему 1 фарадея ($\sim 96\,500$ Кл) электричества. В соответствии с формулой (IV.38) при этом на катоде разрядится 1 г-экв катионов. Далее, через пористую перегородку в отсек I войдет из среднего отсека t_+ г-экв катионов и выйдет из него в средний отсек t_- г-экв анионов. Общий баланс катионов в первом отсеке составит убыль в $1 - t_+$ г-экв, а поскольку убыль анионов в этом отсеке такая же, то в сумме имеем убыль t_- г-экв соли без нарушения электронейтральности первого отсека. Если же через эту систему пропустить не 1 фарадей, а Q кулонов электричества, то убыль соли в отсеке I составит $\Delta n_I = t_- Q/F$ (г-экв). Зная объем V_I первого отсека, получаем изменение концентрации соли в нем после пропускания Q кулонов:

$$\Delta c_I = t_- Q/FV_I. \quad (IV.39)$$

Уравнение (IV.39) лежит в основе метода Гитторфа, в котором числа переноса определяют по изменению концентрации раствора в приэлектродном отсеке.

Для успешного применения метода Гитторфа необходимо, чтобы на границе электрод — раствор при пропускании электрического тока не происходили побочные процессы (например, разряд молекул растворителя). Кроме того, время пропускания тока не должно быть очень длительным, чтобы можно было пренебречь выравниванием концентрации за счет диффузии через пористую перегородку. В результате этого изменения концентрации оказываются небольшими и это повышает требования к аналитическим методам, при помощи которых определяют Δc_I .

Учитывая уравнения (IV.13) и (IV.36), формулу для диффузионного потенциала (IV.22) для 1,1-валентного электролита можно преобразовать к виду

$$\Delta \varphi_{\text{дифф}} = (t_- - t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1} = (2t_- - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}. \quad (IV.40)$$

Уравнение (IV.40) лежит в основе другого метода определения чисел переноса. По этому методу составляют электрохимическую цепь, которая содержит два одинаковых электрода и границу двух растворов

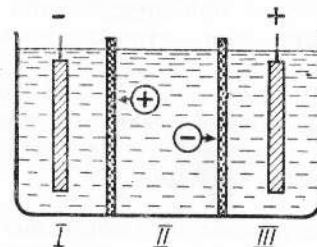


Рис. 17. Схема определения чисел переноса по методу Гитторфа

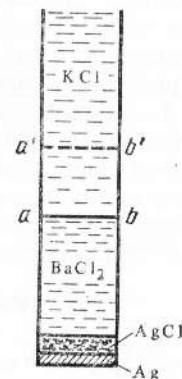


Рис. 18. Схема определения чисел переноса методом движущейся границы

одинакового состава, но различной концентрации. По измерениям разности потенциалов на концах такой цепи можно рассчитать числа переноса катиона и аниона.

Третий метод определения чисел переноса — метод движущейся границы. Пусть растворы двух солей KCl и $BaCl_2$, имеющих общий анион Cl^- , помещены в сосуд в виде узкой вертикальной трубки, причем так, что они образуют резкую границу раздела ab (рис. 18). В дно трубки впаян серебряный электрод. Концентрацию растворов KCl и $BaCl_2$ подбирают таким образом, чтобы в первом приближении (с точностью $6 \div 10\%$) выполнялось регулирующее соотношение Кольрауша

$$t_{K+}/t_{Ba^{2+}} = c_{K+}/c_{Ba^{2+}}, \quad (IV.41)$$

причем число переноса t_+ нижнего раствора должно быть меньше верхнего, т. е. $t_{Ba^{2+}} < t_{K+}$. Если выполнить эти условия, то при пропус-

нии через систему электрического тока, соответствующего движению катионов снизу вверх, граница двух растворов не размывается и также перемещается вверх. Через определенный промежуток времени граница занимает положение $a'b'$. Если за это время через систему прошло Q кулонов, то количество электричества, перенесенное катионами K^+ , равно $t_{K^+}Q$. Заряд $t_{K^+}Q$ должен быть равен заряду всех катионов K^+ , которые содержались в объеме V между уровнями ab и $a'b'$. Поэтому $t_{K^+}Q = z_+ F c_+ V$ и для рассматриваемого примера

$$t_{K^+} = c_{KCl} FV/Q. \quad (IV.42)$$

Точность измерения чисел переноса в методе движущейся границы определяется точностью отсчета положения этой границы. Обычно для этого используют различие в показателях преломления исследуемого (KCl) и индикаторного ($BaCl_2$) растворов, а положение границы раздела в каждый момент времени регистрируется специальной оптической системой.

Числа переноса, рассчитанные по формуле (IV.42) в методе движущейся границы, строго говоря, не равны числам переноса тех же ионов, но определенных методом Гитторфа или по разности потенциалов на концах электрохимической цепи, содержащей границу двух растворов. Это различие обусловлено некоторым изменением объема V , регистрируемого в методе движущейся границы, из-за электродных реакций. Так, например, в рассмотренном примере при пропускании электрического тока происходит не только движение катионов, но также перемещение анионов и электродный процесс превращения металлического серебра в хлорид серебра: $Ag + Cl^- - e^- \rightarrow AgCl$. В результате возникает дополнительное изменение объема, равное

$$\Delta V = (\bar{V}_{AgCl} - \bar{V}_{Ag} - t_{K^+} \bar{V}_{KCl}) Q/F, \quad (IV.43)$$

где \bar{V}_{AgCl} , \bar{V}_{Ag} и \bar{V}_{KCl} — молярные объемы соответственно хлорида серебра, металлического серебра и хлорида калия. Поэтому объем V , регистрируемый по перемещению границы из положения ab в положение $a'b'$, содержит также величину ΔV . Таким образом, для получения чисел переноса Гитторфа методом движущейся границы в формулу (IV.42) нужно вводить поправку:

$$t_{K^+}^{Гитт} = c_{KCl} F (V - \Delta V) / Q = t_{K^+}^{д.г.} - (\bar{V}_{AgCl} - \bar{V}_{Ag} - t_{K^+}^{Гитт} \bar{V}_{KCl}) c_{KCl}. \quad (IV.44)$$

Поскольку $\bar{V}_{AgCl} = 0,02578$ л/моль, $\bar{V}_{Ag} = 0,01027$ л/моль, $\bar{V}_{KCl} = 0,03756$ л/моль, а $t_{K^+}^{Гитт} \approx 0,5$, то $t_{K^+}^{Гитт} = t_{K^+}^{д.г.} + 0,003 c_{KCl}$. Таким образом, за исключением концентрированных растворов поправка на изменение объема раствора мала. Однако она имеет принципиальное значение, так как показывает, что числа переноса, определяемые различными методами, могут не совпадать.

Числа переноса, отвечающие методу Гитторфа, фактически являются эффективными (или кажущимися) числами переноса, поскольку движение ионов сопровождается перемещением молекул растворителя, входящих в сольватную оболочку, а это отражается на изменении кон-

центрации в приэлектродных областях. Чтобы оценить перенос растворителя при движении ионов, в раствор вводят какое-либо нейтральное вещество (например, сахар), молекулы которого, как предполагают, не входят в состав сольватных оболочек ионов, а потому не переносятся при их движении. В этих условиях изменение концентрации нейтрального вещества в приэлектродном пространстве позволяет рассчитать количество растворителя, которое было перенесено ионами, и оценить истинные числа переноса. Этот способ оценки истинных чисел переноса был предложен В. Уошборном. Недостаток метода

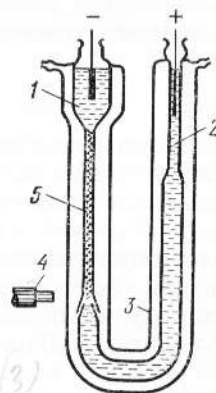


Рис. 19. Конструкция ячейки для измерения истинных чисел переноса по методу Константинова: 1 — катодное пространство; 2 — анодное пространство; 3 — термостатирующая рубашка; 4 — горизонтальный микроскоп; 5 — измерительная трубка с песком

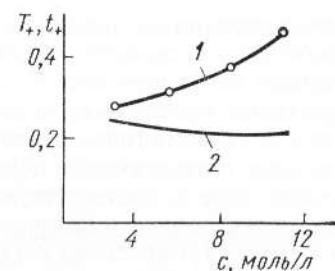


Рис. 20. Зависимость истинных (1) и эффективных (2) чисел переноса катионов Li^+ от концентрации водных растворов

Уошборна связан с тем, что практически невозможно подобрать полностью индифферентное нейтральное вещество, которое не участвовало бы в процессе переноса тока через раствор. Поэтому использование различных нейтральных веществ приводит к неодинаковым уошборновским числам переноса.

Свободный от недостатков метод определения истинных чисел переноса ионов был разработан Б. П. Константиновым и сотрудниками. Конструкция ячейки, применяемой в этом методе, представлена на рис. 19. Катодная измерительная трубка 5 заполнена кварцевым песком с диаметром песчинок 20—40 мкм. В объем 1 заливается исследуемый раствор $M_1 A$, а в объем 2 — индикаторный раствор $M_2 A$. Концентрации растворов подбирают в соответствии с регулирующим соотношением Кольрауша, причем $t_{M_2} < t_{M_1}$. Граница между растворами устанавливается в нижней части трубки 5. Введение песчаного заполнителя в измерительную трубку 5 создает большое гидродинамическое сопротивление раствору (особенно при высоких concentra-

циях) и приводит к тому, что скорость движения границы $v_{гр}$ двух растворов в трубке 5 оказывается непосредственно равной скорости движения v_i катиона M_i^+ : $v_{гр} = v_i$. Истинное число переноса катиона T_+ рассчитывается по формуле

$$T_+ = \frac{v_{гр} F s c}{I}, \quad 12 \quad (IV.45)$$

где s — площадь поперечного сечения трубки (с учетом ее изменения при заполнении песком); c — концентрация исследуемого раствора, г-экв/л; I — ток, проходящий через раствор.

Эффективные и истинные числа переноса связаны уравнением

$$T_i = t_i + \frac{c}{c_p} x, \quad 13 \quad (IV.46)$$

где c — концентрация раствора, г-экв/л; c_p — концентрация растворителя, моль/л; x — количество перенесенной воды. Величина x зависит от истинных чисел переноса T_+ , T_- и так называемых кинетических чисел гидратации катионов n_+ и анионов n_- : $x = T_+ n_+ - T_- n_-$. Кинетическое число гидратации — количество молекул растворителя, которое в среднем статистически переносит ион при своем движении в электрическом поле к соответствующему электроду. Если измерения проводятся в электролите, в котором можно положить $n_+ = 0$ или $n_- = 0$, то в таких условиях, определив истинные числа переноса, можно найти и кинетическое число гидратации соответственно n_- или n_+ . На рис. 20 приведены зависимости истинных и эффективных чисел переноса ионов Li^+ в растворах $LiCl$. Различие между T_+ и t_+ велико при высоких концентрациях и уменьшается с разбавлением растворов. В пределе при бесконечном разведении эффективные и истинные числа переноса должны совпадать. Ниже приведены значения t_+^0 и t_-^0 для водных растворов хлоридов щелочных металлов при 25°C:

Соль	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
t_+^0	0,336	0,396	0,490	0,505	0,503
t_-^0	0,664	0,604	0,510	0,495	0,497

Таблица 5

Предельные числа переноса катионов (t_+^0) в водных растворах хлоридов лития, натрия и калия при различной температуре

Соль	t_+^0 при температуре, °C			
	0	25	45	100
LiCl	0,321	0,336	0,347	0,352
NaCl	0,393	0,396	0,404	0,406
KCl	0,498	0,490	0,487	0,479

Если $t_i^0 = 0,5$, то при увеличении концентрации раствора число переноса остается практически неизменным. Если $t_i < 0,5$, то с ростом концентрации соли эффективное число переноса уменьшается, а если $t_i > 0,5$, увеличивается. Повышение температуры раствора незначительно влияет на предельные числа переноса (табл. 5).

5. ПРЕДЕЛЬНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ

Предельная эквивалентная электропроводность и предельные числа переноса позволяют определить предельные подвижности отдельных ионов:

$$\lambda_i^0 = t_i^0 \Lambda^0. \quad (IV.47)$$

Если подвижность одного и того же иона рассчитывать из данных, относящихся к различным солям (например, $\lambda_{Cl^-}^0$ — определять из данных Λ^0 и t_-^0 в растворах $NaCl$ и KCl), то получаются результаты, совпадающие в пределах точности эксперимента ($\sim 0,04\%$). Это служит экспериментальным подтверждением закона Кольрауша. Предельные подвижности некоторых ионов в воде при различных температурах приведены в табл. 6.

Таблица 6

Предельные подвижности ионов в воде при различных температурах

Ион	$\lambda_i^0 \cdot 10^4$, См·м ² /г-экв				
	0°	18°	25°	45°	100°
Li ⁺	19,4	32,8	38,7	58,0	115
Na ⁺	26,5	42,8	50,1	73,7	145
K ⁺	40,7	63,9	73,5	103,5	195
Rb ⁺	43,9	66,5	77,8	108,6	—
Cs ⁺	44,0	67,0	77,3	107,5	—
[(CH ₃) ₄ N] ⁺	24,1	40,0	44,9	—	—
[(C ₂ H ₅) ₄ N] ⁺	16,4	28,2	32,7	—	—
[(C ₃ H ₇) ₄ N] ⁺	11,5	20,9	23,4	—	—
F ⁻	—	47,3	55,4	—	—
Cl ⁻	41,0	66,0	76,4	108,9	212
Br ⁻	42,6	68,0	78,1	110,7	—
I ⁻	41,4	66,5	76,8	108,6	—
CH ₃ COO ⁻	20,1	35,0	40,9	—	—

В поведении ионов при бесконечном разведении раствора обнаруживаются две характерные закономерности: 1) увеличение подвижности при повышении температуры и 2) наличие максимума на зависимости λ_i^0 от кристаллографического радиуса иона. Для качественной интерпретации этих закономерностей обычно проводят аналогию меж-

ду перемещением иона под действием электрического поля и движением макроскопического шарика в вязкой жидкости. Перемещение ионов в электрическом поле является статистически усредненным процессом: ионы совершают беспорядочные перескоки, а электрическое поле изменяет их вероятность в определенных направлениях. Поэтому аналогия с обычным поступательным движением твердого тела оказывается весьма приближенной. Тем не менее такая аналогия приводит к правильным качественным выводам. Согласно закону Стокса, скорость движения твердого шарика в вязкой жидкости под действием силы P выражается формулой

$$v = P/6\pi\eta r, \quad (IV.48)$$

где η — вязкость жидкости; r — радиус шарика. Сила, действующая на заряд $|z_i|e_0$ в поле X , равна $|z_i|e_0X$. С другой стороны, среднюю скорость движения иона в бесконечно разбавленном растворе можно выразить через λ_i^0 : $v^0 = \lambda_i^0 X/F$. Следовательно, формула (IV.48) принимает вид

$$\lambda_i^0 X/F = |z_i|e_0 X/6\pi\eta r_i,$$

откуда, учитывая, что $F = e_0 N_A$, получаем

$$\lambda_i^0 = |z_i|e_0^2 N_A/6\pi\eta r_i. \quad (IV.49)$$

На первый взгляд кажется, что формула (IV.49) находится в противоречии с данными табл. 6. Так, например, при увеличении радиуса иона при переходе от катиона Li^+ к катиону Rb^+ подвижность не падает, а возрастает. Однако противоречие это лишь кажущееся, поскольку радиусы ионов в растворе вследствие гидратации ионов отличаются от кристаллографических. Чем меньше кристаллографический радиус, тем более сильное поле создает ион и тем в большей степени он гидратирован. Поэтому радиус гидратированного иона Li^+ больше, чем радиус гидратированного иона Na^+ , и т. д. Однако если собственный размер иона возрастает настолько, что прочная гидратная оболочка вокруг него уже не удерживается, то при дальнейшем увеличении кристаллографического радиуса следует ожидать уменьшения подвижности. Эта закономерность и наблюдается для катионов (при переходе от Cs^+ к $[(C_3H_7)_4N]^+$ и для анионов (при переходе от Br^- к I^- и далее к CH_3COO^-). В ряду катионов и анионов размеры ионов Rb^+ , Cs^+ , Br^- и I^- являются как бы критическими: при меньших собственных размерах ионов они образуют прочную гидратную оболочку и их окончательный размер становится больше, а λ_i^0 меньше; с другой стороны, при больших собственных размерах ионов они не гидратированы и λ_i^0 падает из-за увеличения собственного радиуса иона. Таким образом, ионы Rb^+ , Cs^+ , Br^- и I^- обладают максимальной подвижностью. Для всех ионов, за исключением H_3O^+ и OH^- , величины λ_i^0 при $25^\circ C$ не превышают $0,008 \text{ см} \cdot \text{м}^2/\text{г} \cdot \text{эkv}$.

Электропроводность проводников I-го рода (металлов) падает с повышением температуры, так как усиление колебаний положительно заряженных ионов металлической решетки затрудняет движение электронов. Рост подвижности ионов при повышении температуры

(см. табл. 6) приводит к обратной температурной зависимости электропроводности растворов электролитов. Наблюдаемая зависимость подвижности от температуры в основном связана с изменением вязкости раствора: при повышении температуры вязкость падает и в соответствии с формулой (IV.49) λ_i^0 растет. Если бы радиус находящегося в растворе иона не зависел от температуры, то исходя из формулы (IV.49) следовало бы ожидать выполнения правила Вальдена — Писаржевского:

$$\lambda_i^0 \eta = \text{const}. \quad (IV.50)$$

Это правило действительно соблюдается для больших органических ионов (например, $[(C_3H_7)_4N]^+$), которые можно считать практически негидратированными. Кроме того, соотношение (IV.50) в первом приближении справедливо и для обычных ионов, но в относительно узком интервале температур, когда изменение температуры существенно не отражается на прочности гидратной оболочки и когда, следовательно, $r_i = \text{const}$. Для больших органических ионов правило Вальдена — Писаржевского описывает также зависимость предельной подвижности (или Λ^0 , если не известны числа переноса) от природы растворителя.

При помощи уравнения Нернста — Эйнштейна (IV.13) можно связать коэффициент диффузии при $c \rightarrow 0$ с предельной подвижностью иона:

$$D_i^0 = \frac{RT}{|z_i|F^2} \lambda_i^0 = \frac{kT}{|z_i|e_0^2 N_A} \lambda_i^0. \quad (IV.51)$$

По уравнению (IV.51) рассчитывают наиболее точные значения коэффициентов диффузии отдельных ионов при бесконечном разведении. Если в уравнение (IV.51) подставить величину λ_i^0 согласно формуле (IV.49), то получается уравнение Стокса — Эйнштейна

$$D_i^0 = kT/6\pi\eta r_i, \quad (IV.52)$$

для зависимости коэффициента диффузии от вязкости и температуры.

6. ЗАВИСИМОСТЬ ПОДВИЖНОСТИ, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ

Зависимость подвижности, электропроводности и чисел переноса от концентрации электролита представляет собой следствие ион — ионного взаимодействия. В разбавленных растворах сильных электролитов для учета ион — ионного взаимодействия можно воспользоваться основными положениями теории Дебая и Гюккеля. В неравновесных условиях существование ионной атмосферы обуславливает два эффекта, термозающих движение центрального иона, которые называются электрофоретическим и релаксационным эффектами.

Электрофоретический эффект связан с тем, что ион под действием внешнего электрического поля перемещается не в неподвижной среде, а в потоке движущихся ему навстречу противоионов. Следова-

но, из предельной подвижности иона следует вычесть подвижность ионной атмосферы. Последнюю можно рассчитать по формуле (IV.49), если вместо радиуса r_i подставить радиус ионной атмосферы $1/\kappa$ [см. уравнение (III.33)]. Таким образом, для электрофоретического эффекта в растворе 1,1-валентного электролита получаем

$$\Delta\lambda_0 = \frac{|z_i| e_0^2 N_A \kappa}{6\pi\eta} = \frac{|z_i| e_0^3 N_A}{6\pi\eta} \left(\frac{2N_A 10^3}{\epsilon_0 \epsilon k T} \right)^{1/2} \sqrt{c} = |z_i| b_0 \sqrt{c}. \quad (IV.53)$$

Релаксационный эффект торможения обусловлен конечным временем разрушения (релаксации) ионной атмосферы. В результате этого центр ионной атмосферы в неравновесных условиях оказывается смещенным на некоторое расстояние l от положения движущегося центрального иона (рис. 21). Таким образом, на центральный ион действует электростатическая возвращающая сила, которая и замедляет его движение. Действие этой силы можно представить как некоторое ослабление внешнего поля: $X - \Delta X$. Поскольку эффект релаксации сказывается как на скорости движения центрального иона, так и на скорости перемещения ионной атмосферы, то поправочный множитель $(1 - \Delta X/X)$ должен уменьшать не только λ_i^0 , но и электрофоретический эффект, а потому

$$\lambda_i = (\lambda_i^0 - |z_i| b_0 \sqrt{c}) [1 - (\Delta X/X)]. \quad (IV.54)$$

Однако в первом приближении пренебрегают влиянием ослабления поля на скорость движения ионной атмосферы и тогда

$$\lambda_i = \lambda_i^0 - |z_i| b_0 \sqrt{c} - \lambda_i^0 \Delta X/X. \quad (IV.55)$$

Точный расчет ослабления поля за счет релаксационного эффекта очень сложен. Поэтому рассчитаем $\Delta X/X$ с точностью до числового коэффициента, ограничиваясь рассмотрением 1,1-валентного электролита. Поскольку разрушение ионной атмосферы происходит благодаря процессам диффузии, то для оценки времени релаксации можно воспользоваться формулой Эйнштейна — Смолуховского $\bar{x}^2 = 2D_i t$, заменив в ней среднее расстояние \bar{x} на радиус ионной атмосферы $1/\kappa$, а время t на время релаксации τ . Таким образом, учитывая формулу (IV.13), получаем

$$\tau \approx \frac{1}{2D_i \kappa^2} \approx \frac{e_0}{2kT u_i \kappa^2}. \quad (IV.56)$$

За время τ центральный ион успевает переместиться на расстояние

$$l \approx v_i \tau = u_i X \tau \approx \frac{e_0 X}{2kT \kappa^2}, \quad (IV.57)$$

которое характеризует асимметрию неравновесной ионной атмосферы (см. рис. 21). Предположим, далее, что возвращающее поле составляет долю l/κ^{-1} от поля ионной атмосферы, которое можно рассчитать по формуле (II.9) с заменой r на κ^{-1} и q на e_0 . Таким образом,

$$\Delta X \approx \frac{l}{\kappa^{-1}} \frac{e_0}{4\pi\epsilon_0 \epsilon (\kappa^{-1})^2} = \frac{l e_0 \kappa^3}{4\pi\epsilon_0 \epsilon}. \quad (IV.58)$$

Исходя из уравнений (IV.57) и (IV.58), получаем

$$\frac{\Delta X}{X} \approx \frac{e_0^2 \kappa}{\epsilon \pi e_0 \epsilon k T}. \quad (IV.59)$$

Точное выражение для $\Delta X/X$ в растворе 1,1-валентного электролита, которое было получено Л. Онзагером на основе теории Дебая — Гюк-

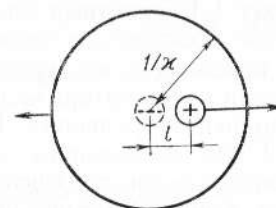


Рис. 21. Схема для оценки релаксационного эффекта

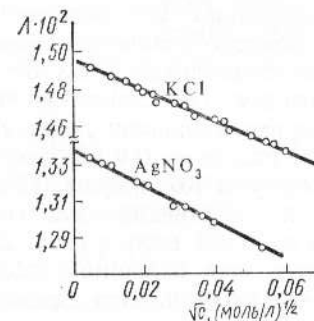


Рис. 22. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации для водных растворов

келя, отличается от формулы (IV.59) множителем $(2 - \sqrt{2})/3$ и имеет вид

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{(2 - \sqrt{2}) e_0^2 \kappa}{24\pi e_0 \epsilon k T} = \frac{(2 - \sqrt{2}) e_0^3}{24\pi e_0 \epsilon k T} \left(\frac{2N_A 10^3}{\epsilon_0 \epsilon k T} \right)^{1/2} \sqrt{c} = b_p \sqrt{c}. \quad (IV.60)$$

Объединяя формулы (IV.55) и (IV.60), получаем уравнение Дебая — Гюккеля — Онзагера для подвижности иона в растворе 1,1-валентного электролита:

$$\lambda_i = \lambda_i^0 - (b_0 + b_p \lambda_i^0) \sqrt{c}. \quad (IV.61)$$

Складывая выражения (IV.61) для λ_+ и λ_- , находим аналогичное соотношение для эквивалентной электропроводности Λ в растворе 1,1-валентного электролита:

$$\Lambda = \Lambda^0 - (2b_0 + b_p \Lambda^0) \sqrt{c}, \quad (IV.62)$$

где
$$b_0 = \frac{(1,6022 \cdot 10^{-19})^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}{6,3 \cdot 1416} \left(\frac{2,6,022 \cdot 10^{23} \cdot 10^3}{0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot 1,3807 \cdot 10^{-23}} \right)^{1/2} \times \frac{1}{\eta (\epsilon T)^{1/2}} = 4,124 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\eta (\epsilon T)^{1/2}} \text{ см} \cdot \text{м}^2 / (\text{г} \cdot \text{эКВ})^{3/2}$$

и

$$b_p = \frac{0,5858 (1,6022 \cdot 10^{-19})^3}{24,3 \cdot 1416 \cdot 0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot 1,3807 \cdot 10^{-23}} \times \left(\frac{2,6,022 \cdot 10^{23} \cdot 10^3}{0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot 1,3807 \cdot 10^{-23}} \right)^{1/2} \frac{1}{(\epsilon T)^{3/2}} = 8,204 \cdot 10^5 \frac{1}{(\epsilon T)^{3/2}} (\text{г} \cdot \text{эКВ})^{-1/2}.$$

В водных растворах при 25°C (298,15 K), когда $\epsilon = 78,3$ и $\eta = 8,937 \times 10^{-4}$ н·с/м², уравнение Дебая — Гюккеля — Онзагера для 1,1-

валентного электролита принимает вид

$$\Lambda = \Lambda^0 - (60,4 \cdot 10^{-4} + 0,23\Lambda^0) \sqrt{c}. \quad (IV.63)$$

В водных растворах хлоридов щелочных металлов при 25°C величина Λ^0 колеблется в пределах $(115 \div 155) \cdot 10^{-4}$ См·м²/г-экв. Таким образом, из уравнения (IV.63) следует, что электрофоретический эффект дает приблизительно 2/3 общего понижения электропроводности из-за ион — ионного взаимодействия, тогда как на долю релаксационного эффекта приходится ~1/3 от $(\Lambda^0 - \Lambda)$.

Проведем сопоставление теории Дебая — Гюккеля — Онзагера с экспериментальными данными в растворах 1,1-валентных электролитов. Уравнение (IV.63) дает теоретическое обоснование эмпирической формулы Кольрауша (IV.35). Расчет показывает, что уравнение (IV.63) количественно согласуется с опытными данными при концентрациях $c \leq 0,001$ моль/л (рис. 22). Для выполнения уравнения (IV.63) требуются еще большие разбавления, чем для предельного закона Дебая — Гюккеля. Это связано с дополнительными допущениями, сделанными при выводе соотношений для электрофоретического и релаксационного эффектов. Однако измерения электропроводности можно выполнить с высокой точностью при столь малых концентрациях, что формулу (IV.63) удастся проверить при изменении концентрации на два-три порядка (рис. 22).

Теория Дебая — Гюккеля — Онзагера позволила интерпретировать эффект резкого увеличения электропроводности в условиях, когда для измерений используются импульсы с очень высокой напряженностью поля. Этот эффект был обнаружен М. Вином, который установил, что в области $X \sim 20 \div 40$ МВ/м эквивалентная электропроводность после резкого возрастания выходит на свое предельное значение Λ^0 . Эффект Вина находится в противоречии с законом Ома, а потому он получил признание только после тщательной экспериментальной проверки. Согласно теории Дебая — Гюккеля — Онзагера эффект Вина объясняется просто. При больших напряженностях поля скорость движения иона становится настолько большой, что ионная атмосфера не успевает образовываться и ее тормозящее действие исчезает. Исходя из соотношения $u_i X \tau > 1/\kappa$, можно рассчитать напряженность поля, при которой следует ожидать рост Λ . Расчет приводит именно к тем значениям X , при которых наблюдается эффект Вина. В растворах слабых электролитов эффект Вина выражен значительно сильнее: увеличение Λ здесь происходит в десятки раз. Это обусловлено диссоциацией слабого электролита под действием очень сильного электрического поля, т. е. явлением, на которое указывал еще Фарадей, не предполагая, что для этого необходимы столь значительные напряженности поля.

Второй эффект — увеличение эквивалентной электропроводности при очень высоких частотах переменного тока — был предсказан П. Дебаем и Х. Фалькенгагеном на основе теории Дебая — Гюккеля — Онзагера. Как вытекает из этой теории, если частота используемого для измерений переменного тока $\omega > 2\pi/\tau$, то симметрия ионной атмосферы не нарушается и исчезает релаксационный эффект торможения.

В то же время электрофоретический эффект торможения сохраняется и Λ не выходит на свое предельное значение Λ^0 . Вин провел измерения электропроводности при помощи высокочастотного переменного тока и подтвердил существование эффекта Дебая — Фалькенгагена. Более того, увеличение эквивалентной электропроводности в эффекте Дебая — Фалькенгагена составляет ~1/3 от увеличения Λ в эффекте Вина, что находится в согласии с уравнением (IV.63).

При помощи теории Дебая — Гюккеля — Онзагера можно также объяснить зависимость чисел переноса от концентрации. Для этого запишем формулу для эквивалентной электропроводности 1,1-валентного электролита по аналогии с уравнением (IV.54):

$$\Lambda = (\Lambda^0 - 2b_0 \sqrt{c}) (1 - \Delta X/X). \quad (IV.64)$$

Далее, представим предельную подвижность однозарядного иона в виде $\lambda_i^0 = \Lambda^0/2 + \Delta$ так, что уравнение (IV.54) примет вид

$$\lambda_i = (\Lambda^0/2 + \Delta - b_0 \sqrt{c}) (1 - \Delta X/X). \quad (IV.65)$$

Делением уравнения (IV.65) на (IV.64) получаем формулу для числа переноса

$$t_i = \frac{1}{2} + \frac{\Delta}{\Lambda^0 - 2b_0 \sqrt{c}}. \quad (IV.66)$$

В пределе при $c \rightarrow 0$

$$t_i^0 = \frac{1}{2} + \Delta/\Lambda^0. \quad (IV.67)$$

Таким образом, если $t_i^0 = 0,5$, то $\Delta = 0$ и согласно уравнению (IV.66) t_i не зависит от концентрации. Если $t_i^0 < 0,5$, то $\Delta < 0$ и уравнение (IV.66) предсказывает дальнейшее уменьшение t_i с ростом концентрации. При $t_i^0 > 0,5$ $\Delta > 0$ и число переноса должно расти с увеличением концентрации. Именно такой характер зависимости эффективных чисел переноса от концентрации установлен экспериментально. При концентрациях выше 0,001 моль/л наблюдаются отклонения от уравнения Дебая — Гюккеля — Онзагера (IV.62). Для описания эквивалентной электропроводности в области концентраций $c \leq 0,1$ моль/л широкое распространение получила полуэмпирическая формула Шедловского:

$$\Lambda^0 = \frac{\Lambda + 2b_0 \sqrt{c}}{1 - b_p \sqrt{c}} + b_{III} c. \quad (IV.68)$$

Для водных растворов 1,1-валентных электролитов первое слагаемое правой части уравнения (IV.68), которое, согласно уравнению Дебая — Гюккеля — Онзагера, должно быть постоянным, в действительности линейно изменяется с концентрацией электролита. Коэффициент b_{III} подбирается таким образом, чтобы член $b_{III} c$ компенсировал это изменение. Недостатком формулы (IV.68) является отсутствие определенного физического смысла у эмпирического коэффициента b_{III} . Вместо формулы Шедловского можно использовать уравнение Робинсона —

Стокса (1954):

$$\Lambda = \Lambda^0 - \frac{(2b_a + \Lambda^0 b_p) \sqrt{c}}{1 + az} = \Lambda^0 - \frac{(2b_a + b_p \Lambda^0) \sqrt{c}}{1 + aB \sqrt{c}}, \quad (IV.69)$$

где параметр a также подбирается эмпирически, но имеет определенный физический смысл: это минимальное расстояние, на которое могут сближаться электрические центры катионов и анионов в растворе электролита. Уравнение (IV.69) получается, если использовать вывод Л. Онзагера, но величину κ заменить на $\kappa/(1+az)$, т. е. оно соответствует второму приближению теории Дебая — Гюккеля. Это уравнение, как и формула Шедловского, согласуется с экспериментальными данными по электропроводности водных растворов 1,1-валентных электролитов вплоть до концентрации порядка 0,05–0,10 моль/л. Однако величины a , полученные для одного и того же электролита по коэффициентам активности и электропроводности, не всегда совпадают. Так, например, для водных растворов HCl из данных по коэффициентам активности $a=4,5 \text{ \AA}$, а по электропроводности $a=4,3 \text{ \AA}$.

В современных теориях электропроводности концентрированных растворов электролитов помимо конечных размеров ионов учитываются взаимодействие релаксационного и электрофоретического эффектов, локальные изменения вязкости вблизи ионов, асимметричность распределения концентрации в движущейся ионной атмосфере, образование ионных ассоциатов и другие эффекты. Однако чрезвычайная сложность этих теорий и громоздкий вид окончательных уравнений препятствуют их практическому использованию.

При описании электропроводности слабых электролитов необходимо учитывать лишь ту часть электролита, которая диссоциирована на ионы. Поэтому уравнение для электропроводности разбавленных растворов слабых 1,1-валентных электролитов можно записать в виде

$$\Lambda = \alpha \Lambda^0 - \alpha (2b_a + b_p \Lambda^0) \sqrt{ac}. \quad (IV.70)$$

Как следует из уравнения (IV.70), лишь в области настолько низких концентраций, где можно пренебречь величиной $(2b_a + b_p \Lambda^0) \sqrt{ac}$ по сравнению с Λ^0 , оказывается справедливой формула теории Аррениуса (IV.33).

В заключение отметим, что ион — ионное взаимодействие при диффузии электролита и в условиях электропроводности имеет существенные различия, которые обусловлены двумя причинами: 1) в процессах электропроводности катионы и анионы движутся в противоположных направлениях, а в процессе диффузии — в одну и ту же сторону; 2) скорости движения катионов и анионов в процессе электропроводности различны, а в процессе диффузии электролита после установления стационарного состояния одинаковы. В результате этого в процессе диффузии электролита симметрия ионной атмосферы не нарушается, и эффект релаксации отсутствует. Далее, при движении ионов в одном направлении электрофоретический эффект также резко ослабевает. Таким образом, зависимость коэффициентов диффузии от концентрации в основном определяется множителем $(1+d \ln f/d \ln c)$ [см. уравнение (IV.12)]. В разбавленных растворах 1,1-валентных электролитов, где

выполняется предельный закон Дебая — Гюккеля (III.52), это приводит к уравнению

$$D_{эфф} = D_{эфф}^0 - \frac{2,3hD_{эфф}^0}{2} \sqrt{c}, \quad (IV.71)$$

которое дает ту же самую функциональную зависимость от концентрации, что и уравнение Дебая — Гюккеля — Онзагера для подвижностей ионов и эквивалентной электропроводности, но с другим коэффициентом перед \sqrt{c} .

7. ОСОБЫЕ СЛУЧАИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

А. Подвижности ионов водорода и гидроксидов в водных растворах. Ионы водорода и гидроксидов обладают значительно более высокой подвижностью в водных растворах, чем другие ионы (ср. табл. 6 и 7).

Таблица 7

Предельные подвижности ионов водорода и гидроксидов в воде при различных температурах

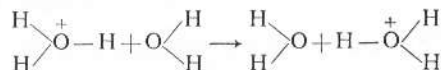
Ион	$\lambda_i^0 \cdot 10^4$ (См·м ² /г-эquiv) при температуре, °C				
	0	18	25	45	100
H ⁺	225	315	349,8	441,4	630
OH ⁻	105	171	198,3	—	450

Это явление объясняется эстафетным, или гротгусовским, механизмом перемещения ионов водорода и гидроксидов. Прежде чем рассмотреть этот механизм, необходимо остановиться на вопросе о состоянии ионов водорода в водном растворе.

До сих пор при написании уравнений ион водорода часто обозначался символом H⁺. Так как энергия ионизации атома водорода очень велика (~1310 кДж/г-атом), то существование свободных протонов в равновесии с другими водородсодержащими молекулами невозможно. Обычно для водных растворов ион водорода записывают в виде аммониеподобного иона H₃O⁺ и называют ионом гидроксония. Такое представление было сформулировано впервые при изучении реакций гомогенного кислотного катализа.

Прямые доказательства существования иона H₃O⁺ получены при исследовании моногидратов серной, азотной, галоидоводородных и хлорной кислот методом протонного ядерного магнитного резонанса и рентгеноструктурным методом, а также при исследовании кислых растворов методами ИК-спектроскопии и измерения молярной рефракции. Ион H₃O⁺ представляет собой сильно сплюснутую пирамиду, в вершине которой расположен атом O; углы при вершине равны ~115°,

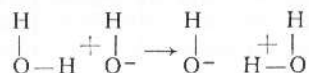
длина связи O—H составляет $\sim 1,02 \text{ \AA}$, а расстояние H—H — $\sim 1,72 \text{ \AA}$. Ион H_3O^+ окружен гидратной оболочкой, причем в первичной гидратационной сфере содержится, по-видимому, 3—4 молекулы воды. Чаще всего комплексу из H_3O^+ и молекул воды приписывают формулу H_9O_4^+ . Подвижность такого кластера вряд ли может превысить подвижности гидратированных ионов K^+ и Cl^- . Поэтому для объяснения высокой подвижности ионов водорода предполагают непосредственный перескок протона от частицы H_3O^+ к ориентированной соответствующим образом соседней молекуле воды:



Этот процесс включает две стадии: реориентацию молекулы воды вблизи иона гидроксония и последующее протонное туннелирование (т. е. квантовомеханический перескок протона по туннельному механизму).

Для льда подвижность ионов водорода оказывается на два порядка выше, чем в воде, и превышает подвижность других катионов во льду более чем на восемь порядков. Столь высокая подвижность обусловлена благоприятной для перескока протона упорядоченностью структуры льда, а также тем, что концентрация ионов водорода во льду существенно меньше, чем в воде, и молекулы H_2O успевают реориентироваться в период между двумя последовательными перескоками протона. В таких условиях весь процесс лимитируется стадией протонного туннелирования.

Аномально высокая подвижность иона гидроксила также объясняется процессом перескока протона по схеме



Так как протон в молекуле воды связан более прочно, чем в ионе гидроксония, то подвижность иона гидроксила оказывается ниже, чем подвижность иона водорода.

Аномальный механизм перемещения ионов гидроксония и гидроксила подтверждают их кинетические числа гидратации (Б. П. Константинов, В. П. Трошин). Эти числа в разбавленных растворах кислот и щелочей (< 1 моль/л) существенно меньше единицы, т. е. ионы водорода и гидроксила практически не переносят воду при своем движении, что является непосредственным следствием эстафетного механизма электропроводности несмотря на то, что статические методы указывают на значительную гидратацию этих ионов. В более концентрированных растворах кислот доля протонов, перемещающихся аномальным путем, уменьшается и возрастает перенос тока непосредственно ионами H_3O^+ . Доля аномального механизма переноса ионов OH^- увеличивается в растворах с более гидратированными катионами, например в растворах LiOH по сравнению с растворами KOH . По-видимому, при высоких концентрациях щелочи перескоки протонов происходят преимущественно через молекулы воды, входящие в гидратную оболочку катионов щелочных металлов.

Эстафетным механизмом объясняют аномальную электропроводность в безводных фтористом водороде и серной кислоте. Для HF аномальной оказывается подвижность ионов F^- , по-видимому, в результате следующих процессов:



или



В безводной серной кислоте осуществляется эстафетный механизм типа



приводящий к аномальной подвижности иона HSO_4^- . Аналогичный механизм объясняет аномальную подвижность катиона H_3SO_4^+ (протон, сольватированный молекулой H_2SO_4), образующегося в безводной серной кислоте.

Б. Особенности электропроводности неводных растворов. В водных растворах, а также в неводных растворителях с высокой диэлектрической постоянной эквивалентная электропроводность обычно возрастает с ростом разведения (см. рис. 16) в результате увеличения подвижности ионов, а для слабых электролитов также и степени диссоциации. Эта закономерность нарушается в неводных растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью, что было впервые обнаружено в 1890 г. И. А. Каблуковым при исследовании растворов хлористого водорода в амиловом спирте. Электропроводность этих растворов возрастала с ростом концентрации (т. е. с уменьшением разведения) в определенном интервале. Такое явление называется аномальной электропроводностью. В растворителях с диэлектрической проницаемостью $\epsilon < 35$ на кривых зависимости эквивалентной электропроводности от разведения можно наблюдать максимум и минимум (рис. 23). П. Вальден установил, что разведение, отвечающее минимуму электропроводности, и диэлектрическая проницаемость растворителя связаны соотношением $\epsilon \sqrt[3]{V} \approx 30$.

Аномальная электропроводность может быть объяснена, если учитывать ассоциацию ионов с образованием ионных пар и более сложных частиц (комплексных ионов, ионных тройников, квадруполей и т. п.). В разбавленных растворах электролита МА электропроводность обусловлена ионами M^+ и A^- . С ростом концентрации ионы противоположного знака объединяются в незаряженные ионные пары M^+ , A^- , что приводит к падению электропроводности. При дальнейшем увеличении концентрации электропроводность может возрасти за счет образования ионных тройников $(\text{MAM})^+$ и $(\text{AMA})^-$, непосредственно участвующих в переносе тока. Учитывая образование ионных тройников, Р. Фуосс и Ч. Краус получили следующее выражение для аномальной электропроводности:

$$\Lambda = \text{const}_1 c^{-1/2} + \text{const}_2 c^{1/2}. \quad (\text{IV.72})$$

Соответствующая этому уравнению Λ , c — кривая имеет минимум при $c_{\text{min}} = \text{const}_1 / \text{const}_2$. Согласно (IV.72) результаты измерения электро-

проводности должны укладываться на прямую в координатах $\Lambda \sqrt{c} - c$, что было подтверждено для растворов азотнокислого тетраизоамиламмония в смесях диоксан — вода.

Объединение ионных тройников с ионами раствора или друг с другом в еще более сложные незаряженные кластеры, происходящее в концентрированных растворах, приводит снова к падению электропроводности. Измерения электропроводности позволяют рассчитать константы ионной ассоциации.

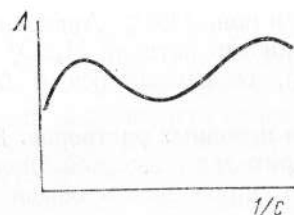


Рис. 23. Зависимость эквивалентной электропроводности от разведения в неводных растворителях

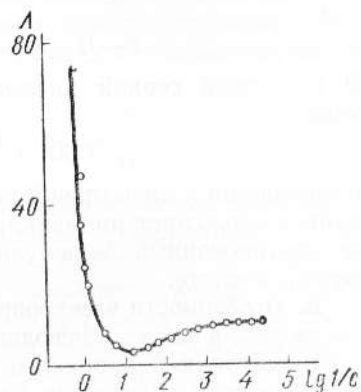


Рис. 24. Зависимость эквивалентной электропроводности от разведения для раствора металлического натрия в жидком аммиаке

В. Поведение растворов, содержащих сольватированные электроны. При контакте щелочных и щелочноземельных металлов с жидким аммиаком образуются растворы, содержащие ионы металлов, сольватированные аммиаком, и сольватированные электроны $\bar{e}(\text{NH}_3)_x$:



Электроны располагаются в создаваемых ими пустотах растворителя и обуславливают интенсивно синий цвет растворов, его металлический блеск при больших концентрациях растворенного металла и высокую электропроводность. Зависимость электропроводности растворов натрия в жидком аммиаке от разведения приведена на рис. 24. При больших разведениях электропроводность обусловлена ионами Na^+ и сольватированными электронами. Уменьшение разведения приводит к образованию ионных пар, а также диамагнитных димеров из двух металлических ионов и двух электронов, в результате чего электропроводность уменьшается. При содержании щелочного металла более 0,1 моль/л электропроводность снова возрастает вследствие того, что степень сольватации электронов падает. При дальнейшем увеличении концентрации щелочного металла волновые функции электронов перекрываются и раствор приобретает металлическую проводимость, превышающую проводимость водных растворов сильных электролитов на четыре порядка.

Достаточно стабильные растворы сольватированных электронов могут быть приготовлены также растворением щелочных металлов в таких растворителях, как амины, простые эфиры и гексаметилфосфотриамид $[(\text{CH}_3)_3\text{N}]_3\text{PO}$ (ГМФА). Если на основе ГМФА приготовить раствор соли щелочного металла, погрузить в раствор электрод из меди, платины или другого какого-либо инертного металла и сообщить ему высокий отрицательный потенциал, то электроны переходят из металла в раствор с образованием сольватированных электронов. Этот способ называют катодным генерированием сольватированных электронов. В ГМФА электроны могут присутствовать как в виде сольватированных моноэлектронов, так и в виде биелектронов, представляющих собой два электрона со спаренными спинами, обладающих общей сольватной оболочкой и стабилизированных взаимодействием с катионами раствора: $e_2^- \dots \text{Na}^+$.

Растворение щелочных металлов и электрохимическое генерирование позволяют получить сольватированные электроны в равновесии с окружающей средой. Сольватированные электроны в неравновесном состоянии образуются при отрыве электронов от молекул, ионов или атомов под действием высокоэнергетического рентгеновского или γ -излучения или потока быстрых электронов (радиационно-химический метод) или под действием света (фотохимический метод). Этими методами можно генерировать сольватированные электроны в самых разнообразных растворителях, в том числе и в воде. Сольватированные электроны — чрезвычайно реакционноспособные частицы и реагируют с молекулами растворителя со значительными скоростями. Поэтому, например, в воде время жизни сольватированного электрона менее 1 нс. Интерес к сольватированным электронам особенно усилился, когда радиационно-химические исследования выявили центральную роль сольватированных электронов в многочисленных химических превращениях. Сольватированные электроны, генерированные электрохимически, используются для проведения синтезов с участием органических и неорганических веществ.

8. НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИОННЫХ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

А. Типы ионных реакций и методы их изучения. Ион — ионное и ион — дипольное взаимодействия сильно влияют на закономерности реакций с участием заряженных частиц в растворах электролитов. Ионные реакции можно условно разделить на три большие группы: 1) гомогенные реакции переноса протона; 2) реакции с переносом тяжелых частиц; 3) гомогенные реакции электронного переноса. Реакции первой группы в общем случае протекают по уравнению

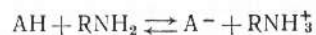


Наиболее распространенные и изученные примеры подобных процессов:

диссоциация кислот



протонирование аминов



ионизация нитросоединений



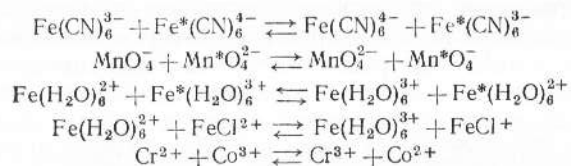
Эти реакции можно рассматривать как частный случай второй группы процессов, к которым относятся реакции замещения



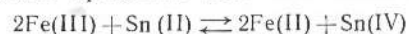
диссоциации или образования молекул: $\text{AB} \rightleftharpoons \text{A}^z + \text{B}^{z-}$.

Однако реакции переноса протона целесообразно выделить в отдельную группу не только из-за их широкой распространенности и практической важности, но и в первую очередь из-за того, что масса переносимой частицы — протона — существенно меньше массы реагентов.

В качестве примера реакций третьей группы можно привести процессы:



Эти процессы можно классифицировать на две подгруппы: 1) реакции, при протекании которых природа и число ближайших к иону частиц не изменяются (внешнесферные реакции электронного переноса); к таким реакциям относится взаимодействие между ферри- и ферроцианид-анионами, когда группы CN^- остаются расположенными симметрично вокруг Fe^{3+} или Fe^{2+} , а также реакция между ионами MnO_4^{2-} и MnO_4^- ; 2) реакции с изменением состава ближайшей координационной сферы ионов (внутрисферные реакции электронного переноса). При комбинированных реакциях электронного переноса окислитель и восстановитель изменяют свои степени окисления на одну и ту же величину. Возможны более сложные процессы типа



при протекании которых степени окисления окислителя и восстановителя изменяются на разные величины (некомбинированные реакции с переносом электрона).

Константы скорости различных ионных реакций, как и обычных химических реакций, сильно отличаются друг от друга (табл. 8). Однако в целом ионные реакции относятся к числу быстрых процессов. Реакции рекомбинации ионов водорода с анионами кислотного остатка или с ионами гидроксила характеризуются наиболее высокими скоростями среди процессов, протекающих в жидкой фазе. Исследование быстрых ионных реакций потребовало разработки специальных экспериментальных методов. В частности, большое развитие получили так называемые струевые методы, когда смешиваются движущиеся с боль-

Таблица 8

Константы скорости некоторых ионных реакций в водной среде

Реакция	t, °C	Константа скорости, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	25	$(1,3 \pm 0,2) 10^{11}$
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$	25	$1 \cdot 10^{11}$
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SH}^-$	25	$(7,5 \pm 1) 10^{10}$
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	20	$3,8 \cdot 10^{10}$
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{COO}^- \end{matrix}$	—	$1,3 \cdot 10^{10}$
$\text{OH}^- + \text{NH}_4^+$	20	$(3,3 \pm 0,3) 10^{10}$
$\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{NH}_3^+$	—	$3,7 \cdot 10^{10}$
$\text{CN}^- + \text{Cd}(\text{CN})_3^-$	—	10^8
$\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_4^{2-}$	—	10^4
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	25	$7,4 \cdot 10^2$
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	0	0,87
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	25	8,1

шими скоростями струи растворов, содержащих реагенты, и на некотором расстоянии от точки смешения при помощи специальной аппаратуры регистрируются концентрации реагирующих веществ. Применяют также различные импульсные методы, например флеш-метод, который состоит в освещении раствора в течение микросекунды интенсивной вспышкой света и последующих быстрых фотометрических измерениях. Ряд систем изучен фотохимическим и флуоресцентным методами, а также методами, использующими особые свойства электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Для процессов с переносом протона наибольшее число результатов получено релаксационными и электрохимическими методами. Последние были широко использованы также для изучения реакций диссоциации комплексных соединений. Суть релаксационных методов состоит в том, что реакцию, скорость которой необходимо изучить, доводят до состояния равновесия, а затем нарушают равновесие за счет какого-либо внешнего параметра, например температуры (метод температурного скачка), давления (метод скачка давления) или наложения сильного электрического поля (метод электрического импульса). Если изменение этих параметров произвести очень резко, то можно при помощи соответствующей аппаратуры следить за тем, как система в течение определенного времени приходит в новое состояние равновесия. Время релаксации системы зависит от скоростей прямой и обратной реакций. Релаксационные методы позволяют изучать реакции с временами превращения от 10^{-9} до 1 с. Накладываемое на равновесную систему

возмущение может быть однократным или периодическим (ультразвуковые и высокочастотные методы). Отклонение системы от состояния равновесия оказывается небольшим. Так, в методе температурного скачка температуру повышают всего на 2—10° за 10⁻⁶ с за счет разряда высоковольтного конденсатора, заряженного до напряжения порядка 100 кВ. За последующими реакциями следят по изменению электропроводности с осциллографической регистрацией изменения баланса моста Уитстона или методом фотоэлектрической регистрации спектрофотометрии, если в системе происходит изменение окраски. Существенный вклад в развитие релаксационных методов внес М. Эйген, в частности, исследованием реакций нейтрализации кислот основаниями. Метод электрического импульса основан на диссоциации слабых электролитов в сильных электрических полях.

При использовании электрохимических методов исследования ионных реакций проводят электролиз в условиях, когда изучаемая реакция предшествует электродному процессу и определяет его скорость. Тогда по величине тока или из других параметров электродного процесса можно рассчитать константу скорости гомогенной химической реакции. Так, например, электрохимическому восстановлению ряда слабых органических кислот предшествует реакция рекомбинации:

$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HA} \xrightarrow{+e^-}$ продукты электролиза, что позволяет определить скорость рекомбинации ионов водорода и анионов кислот. Электровосстановление комплексных ионов кадмия протекает через стадию их диссоциации



и определяется скоростью этой стадии. Электрохимические методы применимы лишь к веществам, которые могут восстанавливаться или окисляться при пропускании электрического тока. Кроме того, сильное электрическое поле двойного слоя, возникающего на границе электрод — раствор, может влиять на скорость химических реакций. Электрохимические методы изучения ионных реакций были предложены чешскими электрохимиками (Р. Брдичка, К. Визнер, И. Корыта и др.).

Особый интерес для теории представляют реакции электронного переноса, при которых не происходит суммарного химического изменения ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$; $\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_4^{2-}$; $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$). Эти процессы не сопровождаются изменением свободной энергии системы. Для их изучения вводят небольшое количество одного из реагентов, содержащего в качестве центрального атома радиоактивный изотоп, а затем определяют, как этот изотоп распределился между реагентами. Например, KMnO_4 , меченный Mn^{54} , добавляют к смеси KMnO_4 и K_2MnO_4 , а затем MnO_4^- селективно осаждают в виде $\text{Rh}_4\text{AsMnO}_4$, а MnO_4^{2-} — в виде BaMnO_4 . Реакция $\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_4^{2-}$ может быть изучена также методом ЯМР.

Б. Соотношение Брэнстеда. В развитии теории ионных реакций большую роль сыграли работы Я. Брэнстеда по кислотно-основному катализу, выполненные в 20-х годах нашего века. К тому времени

было установлено, что кислотно-основные свойства связаны с наличием протона и с взаимодействием между растворенным веществом и растворителем. Вещества, которые в одном растворителе ведут себя как кислоты, в другом растворителе оказываются основаниями. Такие растворители, как вода, спирты жирного ряда, жидкий аммиак, имеют амфотерный характер. Классическое (аррениусовское) определение кислот и оснований (см. гл. II), сформулированное применительно к водным растворам, становилось неудовлетворительным.

В 1923 г. Брэнстед и независимо Т. Лаури предложили определение, согласно которому кислотой называется вещество, способное отщеплять протон, а основанием — вещество, способное присоединять протон. Таким образом, кислота — это донор, а основание — акцептор протонов. Кислота и основание, которые отличаются друг от друга на один протон, называются сопряженными. Эти определения легли в основу протолитической теории кислот и оснований, главная заслуга в развитии которой принадлежит Брэнстеду.

Общая теория кислот и оснований исходит из того, что свободный протон не может существовать в растворе. Поэтому кислотные или основные свойства проявляются лишь тогда, когда сам растворитель обладает основными или кислотными свойствами. В связи с этим различают четыре типа растворителей: 1) апротонные, не способные присоединять или отдавать протоны (диметилформамид, диметилсульфоксид, ацетонитрил, гексаметилфосфортриамид); 2) протофильные — акцепторы протонов (вода, спирты, амины, жидкий аммиак); 3) протогенные — доноры протонов (вода, спирты, безводные уксусная, муравьиная, серная кислоты, жидкие хлористый и фтористый водород); 4) амфипротные растворители, обладающие кислотными и основными функциями (вода, этанол и др.).

Вещество HA в протофильном растворителе HL ведет себя как кислота:



где A^- — основание, сопряженное с кислотой HA ; H_2L^+ — ион лиония, т. е. протон, сольватированный молекулой растворителя. Ион H_2L^+ является кислотой, сопряженной с основанием HL . Термодинамическая константа равновесия (A) равна

$$K_a' = a_{\text{H}_2\text{L}^+} a_{\text{A}^-} / a_{\text{HA}} a_{\text{HL}} \quad (\text{IV.73})$$

или, поскольку в разбавленных растворах $a_{\text{HL}} = \text{const}$,

$$K_a = a_{\text{H}_2\text{L}^+} a_{\text{A}^-} / a_{\text{HA}} \quad (\text{IV.74})$$

Основание A участвует в протолитическом процессе с протогенным растворителем:



Соответственно константа протонизации основания равна

$$K_b = a_{\text{HA}} a_{\text{L}^-} / a_{\text{A}} \quad (\text{IV.75})$$

В амфипротных растворителях устанавливается равновесие:



характеризуемое константой автопротолиза

$$K_s = K_a K_b. \quad (IV.76)$$

Используя представления протолитической теории и формулу Борна, Брэнстед вывел приближенные соотношения, позволяющие характеризовать силу кислот и оснований в различных растворителях.

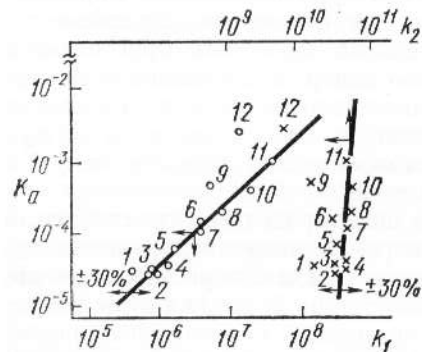


Рис. 25. Зависимость константы равновесия K_a от констант скорости диссоциации k_1 и рекомбинации k_2 слабых кислот в присутствии 1 M LiCl при 20°C: 1 — масляная (16,5°); 2 — пропионовая (20°); 3 — *n*-валериановая; 4 — уксусная; 5 — *p*-оксибензойная; 6 — бензойная; 7 — фенилуксусная; 8 — *m*-оксибензойная; 9 — фенолуксусная; 10 — молочная; 11 — миндальная; 12 — салициловая

Протолитическая теория была применена к истолкованию закономерностей реакций кислотно-основного катализа: разложение нитрида, инверсия сахаров, омыление сложных эфиров и т. п. Скорость этих процессов зависит от природы и концентрации кислот и оснований, присутствующих в растворе, причем сами кислоты и основания в ходе реакции не расходуются, т.е. выступают в роли катализаторов. Реагирующее вещество можно рассматривать как слабую кислоту или слабое основание, которые вступают в реакцию с катализатором основанием или кислотой с образованием некоторого промежуточного комплекса. Последний затем распадается на конечные продукты с регенерацией катализатора. Сила кислот и оснований (константы их ионизации) и их каталитическая активность связаны между собой. Я. Брэнстед установил, что если в качестве катализаторов использовать ряд однотипных слабых кислот, то между константой скорости k_a катализируемого ими процесса и константой ионизации кислот K_a существует следующее соотношение:

$$k_a = \text{const}_1 K_a^\alpha, \quad (IV.77)$$

где $0 < \alpha < 1$. Аналогичным образом для катализа слабыми основаниями

$$k_b = \text{const}_2 K_b^\beta, \quad (IV.78)$$

где $0 < \beta < 1$.

Скорость реакции, катализируемой кислотой, зависит от скорости, с которой протон переходит от кислоты к молекуле реагирующего вещества. Этот процесс аналогичен переходу протона от кислоты к молекуле растворителя (A), а потому можно полагать, что константа скорости реакции взаимодействия кислоты с растворителем [прямая реакция процесса (A)] связана с константой ионизации кислоты уравнени-

ем типа (IV.77). Этот вывод подтверждается экспериментальными данными, приведенными на рис. 25. Величина K_a связана с изменением изобарного потенциала ΔG :

$$-\Delta G = RT \ln K_a, \quad (IV.79)$$

а величина k_a — со свободной энергией активации ΔG^\ddagger :

$$k_a = \text{const} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right). \quad (IV.80)$$

Используя уравнения (IV.79), (IV.80) и соотношение (IV.77), можно показать, что изменение свободной энергии активации при переходе от одного катализатора к другому в ряду однотипных катализаторов составляет долю α от соответствующего изменения изобарного потенциала:

$$\delta(\Delta G^\ddagger) = \alpha \delta(\Delta G). \quad (IV.81)$$

Аналогичное соотношение получается для энергии (теплоты) активации

$$\delta(\Delta H^\ddagger) = \alpha \delta(\Delta H), \quad (IV.82)$$

где ΔH — изменение энтальпии в ходе соответствующей реакции (ее тепловой эффект). Эти эмпирически установленные корреляционные соотношения называют соотношениями Брэнстеда. Подобные соотношения были найдены и для многих других процессов.

Исследуя химические реакции, катализируемые слабыми кислотами, С. Аррениус обнаружил усиление каталитического эффекта при добавлении в раствор нейтральных солей, не содержащих одноименных с кислотой анионов. Это явление называется первичным солевым эффектом. В то же время он наблюдал, что добавление соли слабой кислоты, подавляющее диссоциацию и снижающее концентрацию ионов водорода, уменьшает скорость каталитического процесса существенно меньше, чем следовало из закона действия масс (вторичный солевой эффект). Для истолкования вторичного солевого эффекта предполагают, что каталитической активностью обладают не только ионы водорода (или гидроксила), но и анионы, молекулы недиссоциированных кислот (или оснований) и молекулы воды. Первичный солевой эффект был объяснен Я. Брэнстедом и Н. Бьеррумом. Используя уравнение Дебая — Гюккеля для коэффициента активности, они показали, что логарифм константы скорости k реакции между двумя ионами линейно зависит от корня квадратного из ионной силы раствора:

$$\lg k = \text{const}_1 + \text{const}_2 z_A z_B \sqrt{I}, \quad (IV.83)$$

где z_A и z_B — заряды реагирующих ионов. Константа скорости реакции между ионом и молекулой прямо пропорциональна ионной силе раствора. Эти закономерности были подтверждены на опыте.

В. Современные представления о механизме элементарного акта ионных реакций. Несмотря на большое разнообразие ионных реакций в жидкой фазе, все они обладают одной общей особенностью: при протекании этих реакций происходит пространственное перемещение за-

ряда с одной реагирующей частицы на другую (электрона в реакциях электронного переноса, протона в реакциях переноса протона, более тяжелых заряженных частиц в других ионных реакциях). Перенос заряда в полярном растворителе всегда сопровождается изменением ориентации его диполей в сольватных оболочках реагирующих частиц, т. е. всегда происходит изменение поляризации растворителя, называемое реорганизацией растворителя.

Роль этого фактора можно наглядно продемонстрировать при сравнении простейших реакций переноса электрона между частицами А и В в газовой фазе и в полярной жидкости. Пусть энергетические уровни электрона в ионах А и В в газовой фазе равны соответственно ϵ_A и ϵ_B . При переходе электрона от одного иона к другому в соответствии с законом сохранения энергии изменение энергии электрона $\epsilon_A - \epsilon_B$ должно компенсироваться изменением скоростей сталкивающихся частиц А и В. Так как время перехода электрона (10^{-15} — 10^{-16} с) существенно меньше времени, в течение которого ядра могут изменить свое положение ($>10^{-13}$ с), то в газовой фазе переход электронов может происходить лишь между частицами с близкими энергиями электронных уровней. Этот вывод известен под названием принципа Франка — Кондона.

В полярной жидкости положение энергетических уровней электронов зависит не только от взаимодействия их с ядрами ионов, но и от взаимодействия с диполями среды, т. е. от поляризации растворителя. Диполи растворителя участвуют в тепловом движении, а потому происходят флуктуации поляризации растворителя и соответствующие флуктуации энергии взаимодействия электрона со средой. При определенной конфигурации диполей растворителя энергетические уровни электронов в ионах А и В выравниваются, принцип Франка — Кондона выполняется и возможен перескок электрона от одного иона к другому.

В принципе переход электрона возможен при любом расстоянии r между частицами, но его вероятность резко уменьшается с ростом r , так что практически переходы происходят в некоторой малой области пространства δV вблизи некоторого эффективного расстояния r_0 , т. е. при столкновении частиц. В жидкости частицы движутся не свободно, как в газовой фазе, а совершают переходы из одной «клетки», образованной молекулами растворителя, в другую, причем в каждой «клетке» частица проводит в среднем 10^{-9} с. Такими диффузионными перескоками частицы сближаются друг с другом, а затем снова расходятся. В общем случае реагенты должны многократно столкнуться, прежде чем произойдет реакция. Таким образом для константы скорости реакции можно записать

$$k \approx f_{AB}(r_0) \overline{W}_{if}(r_0) \delta V, \quad (\text{IV.84})$$

где $\overline{W}_{if}(r_0)$ — вероятность перехода электрона между частицами А и В на эффективном расстоянии r_0 ; $f_{AB}(r_0)$ — бинарная коррелятивная функция. Эта функция характеризует вероятность сближения ионов на заданное расстояние r_0 . Величина $f_{AB}(r_0)$ зависит главным образом от геометрии реагирующих частиц и их заряда. Зависимость же констан-

ты скорости от химической природы реагентов определяется соответствующей зависимостью вероятности перехода $\overline{W}_{if}(r_0)$. Квантовомеханический расчет показывает, что вероятность перехода $\overline{W}_{if}(r_0)$ может быть записана в виде

$$\overline{W}_{if}(r_0) = \text{const} |L|^2 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right), \quad (\text{IV.85})$$

где L — обменный интеграл, который зависит от перекрытия волновых функций начального и конечного состояний (чем больше перекрытие волновых функций, тем больше вероятность перехода); E_A — энергия активации отдельного элементарного акта реакции; const объединяет ряд факторов, характеризующих переходное состояние, в частности, частоты флуктуаций поляризации растворителя, приводящих к образованию переходного состояния (энтропийный член).

Вероятность перехода электрона различна для внешнесферных и внутрисферных реакций, так как в последнем случае необходимо учитывать изменение колебательных степеней свободы внутри иона. Так, в процессе перехода $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} \rightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ укорачивается связь Fe—O. Если частоты колебаний ω для рассматриваемой степени свободы велики ($\hbar\omega \gg kT$)*, то в элементарном акте реакции происходят перенос электрона и одновременное изменение длины соответствующей связи. Если же $\hbar\omega \ll kT$, то изменение длины связи предшествует стадии переноса электрона.

Реакция переноса протона является более сложной, так как при этом происходит разрыв и образование химических связей, т. е. изменение химической структуры реагирующих частиц. Данная реакция включает стадию сближения и определенной ориентации реагирующих частиц друг относительно друга. Затем должны произойти переориентация диполей среды и изменение конфигурации внутримолекулярных классических степеней свободы реагентов, после чего одновременно изменяется электронное состояние реагирующих частиц, происходит туннелирование протона и соответствующее изменение квантовых внутримолекулярных степеней свободы реагентов. Наконец, диполи среды приобретают конфигурацию, соответствующую конечному состоянию реакции, и реагирующие частицы расходятся.

Механизм элементарного акта ионных реакций можно трактовать при помощи поверхностей потенциальной энергии системы в начальном и конечном состояниях. Для простейших реакций электронного переноса, не сопровождающихся изменением структуры иона, в качестве координаты реакции (т. е. того параметра, который претерпевает изменение в ходе процесса) следует выбрать некоторую обобщенную координату y , характеризующую конфигурацию диполей среды. На рис. 26 представлены одномерные потенциальные кривые начального и конечного состояний системы для таких реакций. Исходной равновесной конфигурации диполей растворителя отвечает координата y_i , а конечной — y_f . Координата y_A характеризует ориентацию диполей растворителя в переходном состоянии реакции. Кривая 1 получена суммированием потенциальной энергии системы растворитель + за-

* Через \hbar обозначена величина $h/2\pi$, где h — постоянная Планка.

раженные частицы и полной энергии электрона при различных значениях обобщенной координаты y в исходном состоянии. Сумму указанных величин называют также электронным термом. Кривая 2 представляет электронный терм конечного состояния. Так как в первом приближении термы можно аппроксимировать параболой, то для энергии активации E_A на основе простых геометрических соотношений получаем следующее уравнение:

$$E_A = \frac{(E_s + \Delta U)^2}{4E_s} \quad (IV.86)$$

Если $\Delta U \ll E_s$, то из (IV.86) непосредственно вытекает уравнение

$$E_A \approx \frac{1}{4} E_s + \frac{1}{2} \Delta U, \quad (IV.87)$$

эквивалентное соотношению Брэнстеда. Уравнение (IV.86) верно также и для реакций с переносом протона. Для переноса электрона между одинаковыми по химической природе ионами $\Delta U = 0$ и $E_A = E_s/4$.

Энергия активации E_A относится непосредственно к элементарному акту химической реакции и не включает затрат энергии, связанных с доставкой реагентов в зону реакции.

Часто во время электронного переноса окислитель и восстановитель связаны между собой через мостик, образованный лигандом или лигандами. Этот мостик служит своеобразным каналом, по которому происходит передача электрона. Необходимо также учитывать каталитическое

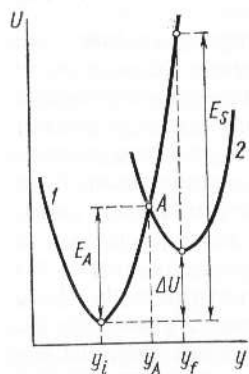


Рис. 26. Потенциальные кривые начального (1) и конечного (2) состояний для реакций электронного переноса, не сопровождающихся изменением структуры иона:

E_A — энергия активации реакции; ΔU — разность энергий начального и конечного состояний; E_s — энергия реорганизации растворителя

влияние ионов раствора. Так, реакция $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ ускоряется катионами, причем эффективность каталитического действия катионов растет в ряду $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$. Такие же явления обнаружены для

процесса $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Они вызваны участием катионов в переходном состоянии реакции. Электродные процессы с участием анионов также сильно зависят от природы катионов раствора.

Развитие теории химических реакций в полярной жидкости тесно связано с развитием квантовой химии, теории ион — ионного и ион — дипольного взаимодействий, теории полярных жидкостей и требует детального знания структуры реагентов. В настоящее время возможны лишь ориентировочные оценочные расчеты параметров ионных реак-

ций. Так, для реакции $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ в водном растворе рассчитанная константа скорости равна $\sim 10^2 \div 10^3$ л·моль⁻¹·с⁻¹ (эксперимент 10^4 л·моль⁻¹·с⁻¹). Выполнены также расчеты для реакций ионов $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ с некоторыми органическими радикалами и для реакций электронного переноса между аквакомплексами кобальта, железа, хрома, ванадия, марганца.

РАСПЛАВЫ И ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

1. СТРОЕНИЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ИХ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Многие практически важные электрохимические процессы (производство алюминия, магния, щелочных металлов, свободных галогенов, рафинирование металлов и др.) осуществляют в расплавах электролитов. Расплавы электролитов используют также в ядерной технике и в топливных элементах. Основными составными частями расплавленных электролитов являются ионы, на что указывает прежде всего высокая электропроводность расплавов. Поэтому расплавленные электролиты называют и о н н ы м и ж и д к о с т я м и. Ионные жидкости можно разбить на два класса: 1) расплавы солей и их смесей; 2) расплавы окислов и их смесей. Этот класс ионных жидкостей приготавливают смешением окислов неметаллов (SiO_2 , GeO_2 , V_2O_5 , P_2O_5 и т. д.) и окислов металлов (Li_2O , Na_2O , MgO , CaO , Al_2O_3 и т. д.) с последующим плавлением смеси. Общий состав получающегося расплава можно представить формулой $\text{M}_x\text{O}_y - \text{N}_p\text{O}_q$, где M — металл, N — неметалл.

А. Расплавы солей. При плавлении многих солей наблюдается увеличение объема, составляющее 10—25%. В то же время структурные

рентгенографические измерения указывают, что расстояние между противоположно заряженными ионами в расплаве остается практически таким же, как и в твердом веществе, или даже несколько уменьшается. Эти данные могут быть объяснены на основе предположения о наличии пустот, или дырок, в структуре ионного расплава. Сравнение структуры кристалла и соответствующей жидкости (рис. 27, а и б) показывает, что в жидкости сохраняется лишь ближний порядок расположения ионов, тогда как уже вторая координационная оболочка в значительной степени нарушается. Дырки в расплаве непрерывно перемещаются, образуются и исчезают, увеличиваются в размере или становятся небольшими. Средний размер радиуса дырок близок к среднему ионному радиусу. Дырки образуются вследствие теплового движения компонентов жидкости, а также возникновения вакансий при движении ионов из объема к поверхности при плавлении вещества. Распределение дырок играет важную роль в процессах переноса в расплавах.

Электропроводность расплавленного индивидуального вещества зависит от типа связи, который существовал в твердом состоянии. Соли с ионным типом связи (например, хлориды щелочных и щелочноземельных металлов) характеризуются высокой электропроводностью в рас-

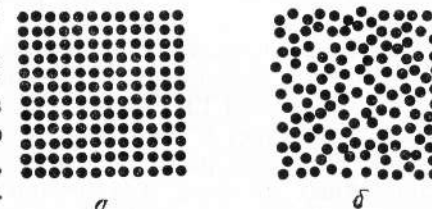


Рис. 27. Решетка идеального кристалла (а) и структура соответствующей ионной жидкости (б)

плавленном состоянии, тогда как расплавы веществ с ковалентной связью (BCl_3 , AlCl_3 , SiCl_4 , TiCl_4 , PCl_5 и др.) плохо проводят или практически не проводят электрический ток.

Электропроводность расплавленной ионной соли обычно на один-два порядка превышает электропроводность водного раствора того же электролита. Так, например, удельная электропроводность расплава KCl при 800°C равна $24,2 \text{ См/м}$, тогда как удельная электропроводность водного раствора хлорида калия $< 3 \text{ См/м}$. Проводимость расплавов остается, однако, на 3—4 порядка ниже проводимости жидких металлов, например ртути. Для сравнения электропроводности различных расплавленных солей, как и водных растворов, используют эквивалентную электропроводность. Однако при рассмотрении расплавов возникает проблема, связанная с сильной зависимостью Λ от температуры и с необходимостью выбора соответствующей температуры сравнения, тем более что температуры плавления разных веществ существенно различны. Особенно резкое изменение электропроводности происходит вблизи температуры плавления, так как при плавлении разрушается (диссоциирует) ионная решетка. Обычно сравнивают величины Λ при абсолютных температурах, превышающих на 10% абсолютную температуру плавления. При этом, по-видимому, наступает практически полная диссоциация кристаллической решетки.

В ряду солей $\text{LiCl} - \text{NaCl} - \text{KCl} - \text{RbCl} - \text{CsCl}$ электропроводность возрастает с уменьшением кристаллографического радиуса катиона. Этот результат объясняется отсутствием у ионов в расплавах сольватных оболочек. Аналогично в расплавах галогенидов щелочного металла (кроме галогенидов лития) электропроводность возрастает в ряду $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$. Электропроводность большинства расплавов растет с повышением температуры и для ряда солей отвечает уравнению

$$\Lambda = \Lambda_0 \exp(-E_A/RT), \quad (\text{V.1})$$

где E_A — энергия активации электропроводности, необходимая для того, чтобы ион мог преодолеть взаимодействие с окружающими ионами и совершить перескок в вакансию. Известны примеры, когда зависимости $\lg \Lambda - 1/T$ заметно искривлены, вероятно, из-за изменения структуры расплава от температуры.

В отличие от растворов в индивидуальных расплавах электролитов невозможно возникновение градиента концентрации, а потому в таких расплавах можно изучать лишь самодиффузию, вводя радиоактивные ионы и наблюдая за скоростью их распространения. Коэффициенты самодиффузии в расплавах имеют тот же порядок ($\sim 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$), что и в водных растворах при обычных температурах. Коэффициенты самодиффузии приближенно подчиняются уравнению Стокса — Эйнштейна [уравнение (IV.52)]. В то же время уравнение Нернста — Эйнштейна [уравнение (IV.13)] в расплавах соблюдается не всегда. Этот результат указывает на сложный характер процесса самодиффузии. Например, в расплаве NaCl , вероятно, присутствуют как ионы Na^+ и Cl^- , так и ионные пары Na^+ и Cl^- . Поэтому возможно перемещение не только ионов Na^+ и Cl^- , но и Na^+ , Cl^- в соединенные пары вакансий. Этот добавочный механизм переноса вносит вклад лишь в процесс самодиффузии и

уменьшает электропроводность, поскольку ионная пара не несет заряда.

Рассмотрим проблему чисел переноса в индивидуальных расплавах электролитов. С одной стороны, в расплавах исчезают осложнения, связанные с сольватацией ионов и переносом растворителя, с другой стороны, появляются некоторые новые интересные особенности. Предположим, что в U-образной трубке находится расплав соли MA и два электрода (катод и анод) из металла M . Протекание постоянного тока через расплав, как и через раствор электролита, возможно только, если на электродах происходят электрохимические превращения, подчиняющиеся законам Фарадея. При прохождении одного фарадея электричества на катоде выделится 1 г-экв металла M , одновременно в катодное отделение войдет t_+ г-экв катионов M^+ и выйдет из этого отделения t_- г-экв анионов A^- . Таким образом, количество соли в катодном отделении уменьшится на t_- г-экв. В анодном отделении растворится 1 г-экв металла анода, t_- г-экв анионов A^- войдет в это отделение и t_+ г-экв катионов выйдет из него. Таким образом, в анодном отделении количества соли MA увеличится на t_- г-экв. Следовательно, электролиз расплава сопровождается переносом t_- г-экв соли из катодного пространства в анодное. Казалось бы, при этом уровень расплава в анодном отделении увеличится и по этому изменению уровня можно рассчитать t_- . На самом деле разность уровней вызывает перетекание жидкости из анодного отделения в катодное и выравнивание уровней, так что практически из-за появления гравитационной силы, противодействующей потоку электролита от катода к аноду, в описанной системе определить числа переноса в расплаве невозможно. Поэтому анодное и катодное пространства разделяют пористой мембраной, препятствующей перетеканию расплава под действием гравитационной силы. Тогда число переноса аниона можно рассчитать по увеличению объема анодного пространства ΔV :

$$t_- = \frac{96\,500\Delta V}{QV_0}, \quad (\text{V.2})$$

где Q — количество пропущенного электричества; V_0 — объем одного грамм-эквивалента электролита. Описанный метод полностью аналогичен методу Гитторфа для растворов электролитов, но в растворах используют для расчета изменения концентрации, а не объема.

Использование мембраны не позволяет, однако, полностью устранить гравитационный поток. Поэтому были предложены специальные ячейки для измерения чисел переноса в индивидуальных расплавах. В одной из ячеек (рис. 28, а) электрический контакт между анодным и катодным пространствами осуществляется через пористую мембрану, но перетекание жидкости возможно через капилляр, в котором помещен воздушный пузырек. Так как перемещение пузырька происходит под действием небольшой силы, то перетекание жидкости через мембрану полностью исключается. Числа переноса рассчитываются из скорости перемещения пузырька. В конструкции ячейки (рис. 28, б) возникновение гидростатического потока предотвращено за счет горизонтального расположения системы. Числа переноса определяют по

перемещению жидких электродов, ограничивающих расплав с двух сторон. Предложен также метод определения чисел переноса при помощи радиоактивных индикаторов. Полного согласия результатов определения чисел переноса различными методами не получено. Числа переноса в расплавах приведены ниже:

Расплав	NaCl	KCl	AgCl	NaNO ₃	TlCl	PbCl ₂
t_+	0,87	0,77	0,54	0,71	0,50	0,30

На практике обычно используют не индивидуальные расплавы, а смеси расплавленных электролитов. Смеси часто имеют более низкую температуру плавления, чем компоненты. Иногда при смешении не

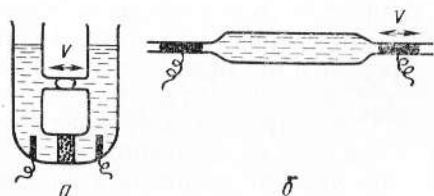


Рис. 28. Типы ячеек для измерения чисел переноса в расплавах

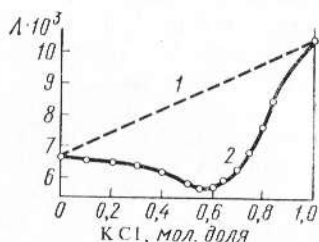


Рис. 29. Зависимость эквивалентной электропроводности от состава расплава в смеси CaCl₂—KCl:

1 — при строгой аддитивности электропроводности; 2 — опытные данные

проводящих ток расплавов получают системы с высокой электропроводностью.

В идеальном случае можно ожидать, что эквивалентная электропроводность будет линейно изменяться с составом смеси. Такое поведение обнаружено для системы NaNO₃—NaNO₂. В других системах найдены отклонения от линейности, особенно значительные для смесей электролитов различной валентности, а также при существенном различии в радиусах катионов или анионов смешиваемых солей.

Отклонения от идеальности могут быть вызваны разными причинами. В системе KCl — LiCl, например, наблюдается слабо выраженный минимум электропроводности при небольшом содержании LiCl в смеси. В этих расплавах числа переноса катионов заметно больше чисел переноса анионов, т. е. ток переносится в основном катионами. Расстояние между ионами в LiCl меньше, чем в KCl. Поэтому при частичной замене K⁺ на Li⁺ в расплаве KCl, вероятно, происходит сжатие полурешетки хлорид-анионов и затруднение миграции катионов K⁺, которые дают основной вклад в электропроводность при малых концентрациях Li⁺. Увеличение содержания LiCl в смеси приводит к росту вклада Li⁺ в электропроводность, так что электропроводность начинает возрастать и приближается к наблюдаемой в чистом LiCl.

В бинарных системах: CdCl₂—KCl, PbCl₂—KCl, AlCl₃—NaCl, ZrCl₄—NaCl, MgCl₂—KCl и др.—наблюдаются сильно выраженные

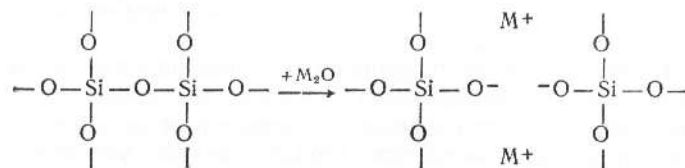
минимумы электропроводности (рис. 29). Это явление указывает, по-видимому, на образование в смесях комплексных ионов. Доказательства комплексообразования иногда можно получить из измерений чисел переноса. Так, при электролизе расплава PbCl₂—KCl свинец мигрирует к аноду, поскольку он входит в состав комплексного аниона.

Известны также системы с положительными отклонениями изотерм электропроводности от идеальной (CdCl₂—PbCl₂, CdCl₂—BaCl₂ и др.), что указывает на ослабление ассоциации ионов в таких смесях по сравнению с чистыми компонентами.

Б. Расплавы оксидов. Расплавы солей обычно исследуют в интервале температур 500—1200°C. Переход оксидных систем в жидкое состояние происходит при более высоких температурах (1000—3000°C). Поэтому исследование оксидных расплавов представляет очень сложную экспериментальную задачу. Изучение расплавленных оксидов важно для выяснения структуры стекол, керамики, а также механизма процессов на границе расплавленных металлов со шлаками в металлургии.

Удельная электропроводность оксидных расплавов сравнительно высока. Так, при 1700°C смесь CaO — SiO₂ (1 : 1) составляет около 8 См/м. С увеличением содержания металлического катиона в расплаве обычно возрастает. Электропроводность растет с повышением температуры, причем зависимости lg κ от 1/T состоят из одного или двух линейных участков. Электролиз многих оксидных расплавов указывает на их 100%-ную ионную проводимость. Числа переноса катионов в ряде расплавов близки к единице.

В настоящее время не существует теории, которая позволила бы однозначно объяснить все свойства оксидных расплавов. Наиболее подробно были изучены системы M_xO_y·Si_pO_q, поведение которых может быть удовлетворительно истолковано на основе гипотезы о дискретной полианионной структуре (О. А. Есин, Дж. Бокрис). Предполагается, что в чистом расплавленном SiO₂ имеется непрерывная трехмерная решетка с некоторым числом термически разорванных связей и небольшим количеством свободных молекул SiO₂. При введении оксидов металлов M₂O или MO до 10—20 мол. % происходит разрыв еще части связей в решетке кремнезема (число разорвавшихся связей примерно равно числу добавленных атомов O) и появляются также частицы, содержащие M⁺:



В смесях, содержащих от 12 до 33% M₂O, система расслаивается: она состоит из фазы стекловидной SiO₂ и фазы M₂O·2SiO₂. Последняя в виде пленок толщиной в несколько атомных слоев разделяет области, обогащенные SiO₂. Эти области стекловидной SiO₂ называют «айсбергами». Не исключено также, что при этом в расплаве появляются ди-

скретные полианионы состава $\text{Si}_6\text{O}_{15}^{6-}$. При 33—50% M_2O расплав содержит дискретные ионы $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ и $\text{Si}_6\text{O}_{15}^{6-}$ или $\text{Si}_4\text{O}_{15}^{8-}$ и $\text{Si}_8\text{O}_{30}^{8-}$. В расплавах с 50—66% M_2O возникают цепочечные анионы $\text{Si}_n\text{O}_{3n-1}^{(2n+2)-}$ (например, $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$). При содержании $\text{M}_2\text{O} > 66\%$ в расплаве появляются SiO_4^{4-} и O^{2-} . Рассмотренная модель объясняет ионную проводимость расплавов и числа переноса. Действительно, большие силикатные анионы практически не должны участвовать в переносе тока, что и наблюдается на опыте. Однако прямых доказательств дискретной полианионной модели пока не получено.

2. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

А. Ионные кристаллы. Впервые проводимость твердых электролитов подробно исследовал К. Тубант при помощи метода, аналогичного методу Гитторфа для растворов электролитов. В качестве примера можно привести опыты с α -модификацией AgI . К. Тубант прессовал из AgI три таблетки цилиндрической формы, взвешивал их и зажимал между серебряным анодом и платиновым катодом известной массы (рис. 30). В электрическую цепь включался кулонометр, чтобы определить количество пропущенного электричества. После пропускания то-

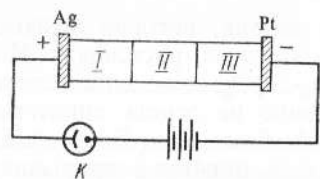


Рис. 30. Определение чисел переноса в твердых электролитах:

I, II и III — таблетки α -AgI;
К — кулонометр

ка таблетки разъединялись и проводилось взвешивание таблеток и электродов. В опытах с α -AgI было найдено, что масса серебряного анода уменьшается, а масса катода увеличивается на такую же величину. Масса таблеток не изменяется. Отсюда следует, что α -AgI обладает чисто катионной проводимостью: число переноса катиона равно единице, а число переноса аниона — нулю. Катионы Ag^+ выходят из анода в α -AgI, мигрируют к катоду и осаждаются на нем. Аналогичный опыт с твердым PbCl_2 показал, что этот электролит имеет чисто анионную проводимость. Подобные измерения были выполнены с большим числом веществ. Иногда возникали осложнения из-за того, что

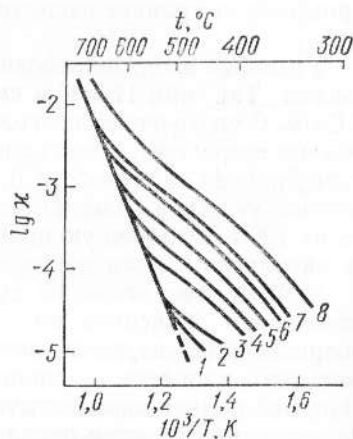


Рис. 31. Зависимость удельной электропроводности твердого хлорида калия от температуры:

1 — перекристаллизованный KCl; 2 — KCl марки ч. д. а.; 3 — KCl + $1,2 \cdot 10^{-3}$ мол. доли SrCl_2 ; 4 — KCl + $2 \cdot 10^{-3}$ мол. доли SrCl_2 ; 5 — KCl + $3,5 \cdot 10^{-3}$ мол. доли SrCl_2 ; 6 — KCl + $6 \cdot 10^{-3}$ мол. доли SrCl_2 ; 7 — KCl + $9 \cdot 10^{-3}$ мол. доли SrCl_2 ; 8 — KCl + $1,9 \cdot 10^{-2}$ мол. доли SrCl_2

металл не только осаждался на катоде, но и в виде тонких дендритов пронизывал таблетки, закорачивая в конце концов электроды. Для предотвращения этого явления последовательно с изучаемым веществом включали таблетки из других «защитных» материалов, через которые дендриты не проникали. Были обнаружены соли, обладающие чисто электронной проводимостью. При пропускании тока через такие вещества никаких изменений масс таблеток и электродов не происходило. Числа переноса в различных соединениях приведены в табл. 9.

Таблица 9

Числа переноса в твердых электролитах

Соединение	$t, ^\circ\text{C}$	Число переноса катиона	Число переноса аниона	Число переноса электрона
NaCl	{ 400 600	1,00 0,95	0,00 0,05	—
AgCl	20—350	1,00	—	—
α -AgI	150—400	1,00	—	—
BaCl_2	400—700	—	1,00	—
PbCl_2	200—450	—	1,00	—
CuCl	{ 18 110 232 300 366	0,00 0,03 0,50 0,98 1,00	— — — — —	1,00 0,97 0,50 0,02 0,00

Опыты показали, что ионная проводимость и числа переноса сильно зависят от чистоты исследуемого препарата (рис. 31), а также от условий его приготовления. Эти зависимости особенно значительны при более низких температурах. Поэтому низкотемпературный участок кривой проводимости называется областью несобственной или структурно-чувствительной проводимости. При более высоких температурах проводимость перестает зависеть от указанных факторов. Эта область температур называется областью собственной проводимости. Интервал температур, в котором осуществляется переход от структурно-чувствительной к собственной проводимости, зависит от степени чистоты электролита.

Собственная ионная проводимость твердых тел указывает на наличие дефектов в их кристаллической структуре. В самом деле, если бы кристалл был строго идеальным, то перенос ионов через него был бы возможен лишь за счет обмена местами между катионом и анионом решетки. Однако расчет показывает, что такой обмен чрезвычайно мало вероятен, так как требует больших затрат энергии.

Впервые вопрос о причинах ионной проводимости твердых тел был рассмотрен И. Я. Френкелем (1926). Френкель предположил, что вследствие тепловых флуктуаций ионы могут приобрести энергию, достаточную для того, чтобы покинуть нормальные положения в узлах решетки и перейти («испариться») в межузельные положения. Межузельные

ионы способны перескакивать из одного межузельного положения в другое. Оставшиеся вакантными узлы решетки также совершают перескоки, поскольку соседние ионы могут занимать эти вакансии, освобождая узлы решетки. В ходе перемещений межузельные ионы и вакансии могут встречаться и рекомбинировать. При наложении на кристалл электрического поля межузельные ионы чаще перескакивают в направлении поля, чем в обратном направлении, т. е. через кристалл протекает ток. Число межузельных ионов нарастает с температурой. Межузельные ионы легче образуются в решетках с большими пустотами, а ионы малого размера легче переходят в межузельные положения, чем большие ионы. Комбинация вакансии и иона в межузели называется дефектом по Френкелю. Концентрация этих дефектов пропорциональна $\exp(-E_g/2kT)$, где E_g — энергия, необходимая для перевода иона из узла решетки в межузелие. Классическим примером соединения с дефектами по Френкелю может служить хлорид серебра. Сравнительно небольшие по размеру ионы серебра переходят в межузельные положения и обуславливают чисто катионную проводимость кристаллов AgCl.

Дефекты по Френкелю — не единственный тип дефектов в ионных кристаллах. В. Шоттки (1935), показал, что в реальном кристалле могут отсутствовать межузельные ионы и в то же время часть узлов решетки оказывается незаполненной. Так как в целом должен соблюдаться баланс электрических зарядов, то каждой катионной вакансии соответствует анионная вакансия. Комбинацию катионной и анионной вакансии в ионном кристалле называют дефектом по Шоттки. Процесс протекания тока в таком кристалле можно рассматривать как последовательное осуществление перехода ионов кристаллической решетки в соседнюю вакансию. Подвижности катионных и анионных вакансий в общем случае различны, что и определяет преимущественную катионную или анионную проводимость. Типичный пример соединений с дефектами по Шоттки — галогениды щелочных металлов.

Нарушения в решетке возникают также при введении посторонних веществ. Например, при добавлении SrCl₂ к KCl часть ионов K⁺ в узлах решетки замещается ионами Sr²⁺. Так как Sr²⁺ несет более высокий положительный заряд, то для осуществления условия электронейтральности в кристалле должно возникнуть соответствующее количество катионных вакансий. Это приводит к значительному увеличению электропроводности, вызванной движением вакансий. При высоких температурах собственная концентрация вакансий в кристалле оказывается существенно больше, чем концентрация вакансий, «наведенных» присутствием посторонних ионов. Поэтому область высоких температур и называется областью собственной проводимости.

Условие электронейтральности ионного кристалла при образовании катионной или анионной вакансии может быть удовлетворено также при одновременном удалении или введении электронов. При этом возникают тела с электронной проводимостью, вызванной квазисвободными электронами и положительными дырками.

Теория Френкеля — Шоттки позволяет получить количественные соотношения между проводимостью и концентрацией дефектов. По-

этому, измерив проводимость твердого электролита, можно далее по соответствующим уравнениям вычислить число дефектов. Было найдено, например, что в NaCl при температуре, близкой к температуре плавления, концентрация вакансий равна 10^{24} м^{-3} (1 вакансия на каждые 10 000 катионов). Среди твердых электролитов, электропроводность которых обусловлена введением посторонних ионов, следует отметить окислы элементов IV B подгруппы (ZrO₂, HfO₂, CeO₂, ThO₂), стабилизированные добавками оксидов других металлов (например, CaO). При температурах $\geq 1000^\circ\text{C}$ такие электролиты обладают относительно высокой проводимостью по отрицательно заряженным ионам кислорода. На их основе сконструированы датчики для определения кислорода в ходе некоторых металлургических процессов. Эти электролиты применяются также в высокотемпературных топливных элементах.

Б. Ионные сверхпроводники. Представления И. Я. Френкеля и В. Шоттки оказались строго применимыми к ионным кристаллам с низкой проводимостью и не позволяли объяснить сравнительно высокую проводимость таких веществ, как $\alpha\text{-AgI}$, $\alpha\text{-CuI}$, CuBr, $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$. За последние десятилетия было синтезировано большое число соединений, обладающих высокой ионной проводимостью при слегка повышенных и даже комнатных температурах. Эти твердые электролиты иногда называют ионными сверхпроводниками. Большую группу подобных твердых электролитов составляют $\alpha\text{-AgI}$ и соединения на его основе типа MAg_4I_5 , где $\text{M} = \text{Rb}^+$, K^+ , NH_4^+ ; $\alpha\text{-Ag}_2\text{HgI}_4$; двойные соли AgI с тетраалкиламмонийиодидами: $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2 \cdot \text{Ag}_{13}\text{I}_{15}$ и др., двойные соли AgI с иодистым пиридином: $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}) \cdot \text{Ag}_4\text{I}_5$ и др. Высокой ионной проводимостью обладают Ag_3SI , Ag_3SBr , $\alpha\text{-Ag}_2\text{SO}_4$, $\alpha\text{-Cu}_2\text{HgI}_4$, $\alpha\text{-Ag}_{1,14}\text{Cu}_{0,86}\text{HgI}_4$, $\alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4$, $\alpha\text{-Li}_2\text{WO}_4$ и др. Была обнаружена высокая ионная проводимость соединений типа β -глинозема $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, некоторых ферритов (KFe_5O_8 , $\text{KFe}_6\text{O}_{11}$; эти соединения обладают и большой электронной проводимостью). В табл. 10 приведены удельные электропроводности некоторых твердых электролитов. Одним из лучших твердых электролитов является RbAg_4I_5 , электропроводность которого при комнатной температуре близка к электропроводности концентрированных растворов электролитов.

Таблица 10
Удельная электропроводность твердых электролитов

Электролит	$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{\%}{\text{см}^2/\text{м}}$
RbAg_4I_5	20	2,7
KAg_4I_5	20	2,1
$\alpha\text{-AgI}$	150	10
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2 \cdot \text{Ag}_{13}\text{I}_{15}$	20	0,4
$(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}) \cdot \text{Ag}_4\text{I}_5$	22	0,4
$\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$	25—300	0,3—3

Важной количественной характеристикой твердого электролита служит зависимость проводимости от температуры. Такие зависимости для некоторых соединений приведены на рис. 32, где для сравнения показаны также данные для классических твердых электролитов AgCl, AgBr и примесного твердого электролита $ZrO_2 + CaO$. Для ионных сверхпроводников проводимость не столь сильно возрастает с повышением температуры, как для классических ионных кристаллов, т. е. энергия активации проводимости для высокопроводящих электролитов существенно ниже. Другая характерная особенность этих электролитов — ограниченный интервал температур их существования. Ограничение со стороны высоких температур вызвано плавлением твердых электролитов или их разложением. При плавлении проводимость ионных сверхпроводников иногда даже несколько снижается (например, для $\alpha-AgI$, $\alpha-CuBr$).

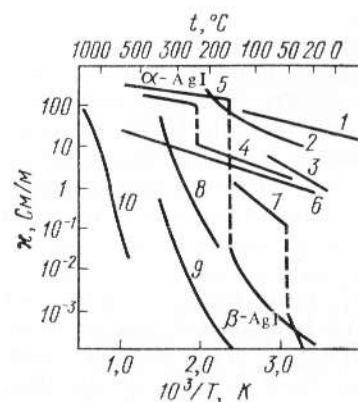


Рис. 32. Зависимость удельной электропроводности от температуры для следующих твердых электролитов:

1 — $RbAg_4I_5$; 2 — $Ag_{10}I_{16}P_2O_7$; 3 — $Ag_2I_4PO_4$; 4 — Ag_3SI ; 5 — AgI ; 6 — $AgAl_{11}O_{17}$; 7 — $\alpha-Ag_2HgI_4$; 8 — $AgBr$; 9 — $AgCl$; 10 — $ZrO_2 + CaO$

не Нерста — Эйнштейна нарушается. Ионные сверхпроводники обладают униполярной, а именно катионной проводимостью. Так, число переноса ионов серебра в $RbAg_4I_5$ равно $1,00 \pm 0,01$. В полиалюминате натрия ток переносит исключительно ионы натрия. Природа высоких скоростей ионного транспорта в рассматриваемых твердых электролитах окончательно не выяснена. Не вызывает, однако, сомнения тот факт, что причина кроется в особой кристаллической структуре этих соединений. Так, в структуре наиболее изученного твердого электролита $\alpha-AgI$ ионы I^- образуют плотноупакованную объемно-центрированную кубическую решетку, в пустотах которой размещаются ионы Ag^+ . На каждый ион Ag^+ приходится 21 практически эквивалентное место. Таким образом, число катионных вакансий в решетке значительно больше числа катионов. Подрешетка катионов серебра оказывается сильно разупорядоченной. Подобная разупорядоченность характерна

для $\alpha-AgI$, $\alpha-CuBr$). На рис. 32 видно также типичное для многих твердых электролитов резкое уменьшение проводимости по достижении характерной для каждого соединения или твердого раствора температуры. Иногда резкое снижение κ происходит при очень низких температурах. Так, для KAg_4I_5 такое явление наблюдается при $-136^\circ C$, а для $RbAg_4I_5$ — при $-155^\circ C$. Резкое снижение проводимости сопровождается также резким изменением сжимаемости, коэффициента поглощения ультразвука, скачками теплоемкости и резким изменением других свойств.

Коэффициенты диффузии проводящих ионов в сверхпроводниках (10^{-9} — 10^{-10} м²/с) близки к коэффициентам диффузии ионов в водных растворах и расплавах. Характерно, что часто движение ионов при диффузии происходит медленнее, чем при миграции, т. е. соотноше-

и для $\alpha-RbAg_4I_5$, в структуре которого на каждые 16 ионов серебра приходится не менее 56 мест решетки, образованной ионами Rb^+ и I^- . Решетка β -глинозема образована шпинелеподобными блоками, состоящими из ионов кислорода и Al^{3+} или Fe^{3+} . Блоки связаны между собой ионами O^{2-} . В щелях между блоками размещаются ионы Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ и др. Лишь около 35% мест, доступных этим ионам, заняты. Ионы могут перемещаться только вдоль щелей и не способны пересечь шпинельные блоки. Поэтому проводимость β -глиноземов носит двумерный характер (анизотропия проводимости).

В разупорядоченных кристаллах проводящие катионы не локализованы в определенных местах решетки, а непрерывно кочуют по вакантным пустотам. Катионная подрешетка таких кристаллов разрушена и находится в квазижидком состоянии. При этом понятия вакансии и межузлия нивелируются, число вакансий близко или даже превышает число самих ионов. Поэтому к разупорядоченным кристаллам неприменима теория Френкеля — Шоттки, в основе которой лежит предположение о незначительных нарушениях идеальной структуры кристалла.

Участки резкого изменения проводимости твердых электролитов с переходом их в состояние ионных сверхпроводников (см. рис. 32) можно рассматривать как следствие плавления катионной подрешетки. Часто, но не всегда плавление катионной подрешетки сопровождается фазовым переходом. Например, для AgI на участке резкого изменения κ наблюдается переход от вюрцитной структуры $\beta-AgI$ к плотноупакованной объемно-центрированной кубической решетке $\alpha-AgI$. Ионный сверхпроводник можно представить в виде ажурного жесткого анионного остова, «пропитанного катионной жидкостью». Иногда жесткий остов оказывает меньшее сопротивление движению катионной жидкости, чем анионы в расплаве электролита. Поэтому при плавлении твердого электролита возможно даже уменьшение проводимости. Количественная теория проводимости ионных сверхпроводников находится в стадии разработки. Этот класс электролитов привлекает в настоящее время особое внимание в связи с возможностями его широкого практического применения.

Глава VI

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ
ТЕРМОДИНАМИКИ

1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И РАВНОВЕСИЕ
НА ГРАНИЦЕ ЭЛЕКТРОД—РАСТВОР

При рассмотрении равновесий на границе фаз с участием заряженных частиц (в частности, на границе электрод—раствор) фундаментальное значение имеет понятие электрохимического потенциала. Формально электрохимический потенциал можно определить по аналогии с определением химического потенциала. Как следует из химической термодинамики, химический потенциал незаряженной частицы i равен

$$\mu_i = (\partial G / \partial N_i)_{p, T, N_{j \neq i}}, \quad (VI.1)$$

где G — свободная энергия Гиббса (термодинамический изобарный потенциал); p — давление; T — температура; $N_{j \neq i}$ — число молей всех других компонентов системы, за исключением компонента i . Величина G зависит от состава системы, давления и температуры. Если компонент i представлен заряженными частицами, то его состояние в системе кроме состава, давления и температуры зависит также от величины электрического поля. Поэтому для полного описания поведения заряженных частиц в системе вводят электрохимическую свободную энергию Гиббса \bar{G} , полный дифференциал которой равен

$$d\bar{G} = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dN_i + F \sum_i z_i \varphi dN_i, \quad (VI.2)$$

где S — энтропия; V — объем системы; φ — электрический потенциал в той части системы, где находятся частицы сорта i ; z_i — заряд частиц сорта i с учетом знака. По аналогии с соотношением (VI.1) электрохимический потенциал заряженных частиц i определяется производной от величины \bar{G} по числу молей данного компонента:

$$\bar{\mu}_i = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial N_i} \right)_{p, T, N_{j \neq i}}. \quad (VI.3)$$

Из уравнений (VI.2) и (VI.3) следует

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi. \quad (VI.4)$$

При рассмотрении явлений на границах раздела фаз необходимо указывать, к какой фазе относятся величины $\bar{\mu}_i$, μ_i и φ . Фазу обозначают верхние индексы; например, для фазы α

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \varphi^\alpha. \quad (VI.5)$$

Физический смысл величин, входящих в уравнение (VI.5), заслуживает особого внимания. Предположим, что проводящая фаза α (металл или раствор электролита) имеет форму сферы и весь ее электрический заряд сосредоточен в тонком поверхностном слое, а заряженная частица i находится в вакууме на бесконечно большом расстоянии от фазы α (рис. 33, а). Если перенести эту частицу внутрь фазы α , то затраченная работа после умножения на постоянную Авогадро даст величину $\bar{\mu}_i^\alpha$. Электрохимический потенциал частицы i в фазе α равен, таким образом, работе перенесения моля данного компонента i из бесконечности в вакууме внутрь данной фазы.

Чтобы разделить эту работу на «химическую» и «электростатическую» составляющие, предположим, что с фазы α можно мысленно снять заряженный поверхностный слой, содержащий, кроме того, поверхностный потенциал χ^α . Для растворов величина χ^α обусловлена определенной ориентацией находящихся на поверхности диполей растворителя, а на границе металл—вакуум поверхностный потенциал возникает из-за того, что электронный газ частично смещается относительно ионов кристаллической решетки металла и вместе с их положительными зарядами также образует дипольный слой. Если в такую пустую заряженную оболочку внести из бесконечности частицу i с зарядом $z_i e_0$, то нужно затратить работу $z_i e_0 \varphi^\alpha$ (рис. 33, б). Умножив эту работу на постоянную Авогадро, получим электростатическую составляющую электрохимического потенциала $-z_i F \varphi^\alpha$. Входящая сюда величина φ^α называется внутренним потенциалом фазы α . Внутренний потенциал аддитивно складывается из внешнего потенциала ψ^α , обусловленного свободными электростатическими зарядами фазы α^* , и поверхностного потенциала χ^α :

$$\varphi^\alpha = \psi^\alpha + \chi^\alpha. \quad (VI.6)$$

Если свободный электростатический заряд фазы α равен нулю, то $\psi^\alpha = 0$ и тогда $\varphi^\alpha = \chi^\alpha$.

Приведенное определение величины φ^α соответствует обычно принятому определению потенциала как работы перенесения единичного воображаемого заряда из бесконечности в вакууме в данную точку. В самом деле, термин «воображаемый» предполагает, что этот единичный заряд реагирует только на внешнее электрическое поле и не взаимодействует со средой.

Рассмотрим работу внесения заряженной частицы i из вакуума внутрь оставшейся незаряженной сферы, лишенной также простран-

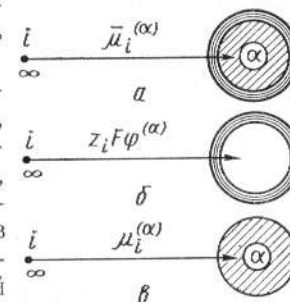


Рис. 33. Разложение электрохимического потенциала частицы i в фазе α на химическую и электростатическую составляющие

* Например, если фаза α является металлическим шариком с радиусом r и с общим зарядом q , то внешний потенциал согласно формуле (II.10) равен $\psi^\alpha = q/4\pi\epsilon_0 r$.

венно разделенных зарядов на поверхности (рис. 33, в). При умножении на постоянную Авогадро эта работа дает μ_i^α , т. е. химический потенциал частицы i в фазе α . Если, например, фаза α представляет собой бесконечно разбавленный раствор, а частица i является ионом, то величина μ_i^α обусловлена энергией ион — дипольного взаимодействия и равна химической энергии сольватации. Химическая энергия взаимодействия заряженной частицы с фазой в принципе также обусловлена электрическими по своей природе силами, но только более сложным, нежели кулоновское взаимодействие заряда с заданным полем.

Экспериментальному определению доступна работа перенесения только реальной частицы (электрона, иона и т. п.). Поэтому в любых опытах измеряется или электрохимический потенциал, или разность электрохимических потенциалов, относящихся к фазам α и β :

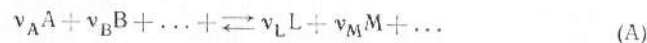
$$\bar{\mu}_i^\beta - \bar{\mu}_i^\alpha = [\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha] + (\varphi^\beta - \varphi^\alpha) z_i F. \quad (VI.7)$$

Из соотношения (VI.7) следует принципиально важный вывод о том, что электрическую разность потенциалов можно измерить лишь между точками, которые находятся в одинаковых по химическому составу фазах. В самом деле, в этих условиях $\mu_i^\beta = \mu_i^\alpha$ и $\varphi^\beta - \varphi^\alpha = (\bar{\mu}_i^\beta - \bar{\mu}_i^\alpha) / z_i F$. Так, например, измеряется разность потенциалов между двумя разными кусками одного и того же металла или между различными точками в вакууме. Если же точки расположены в различных по химическому составу фазах, то электрическую разность потенциалов между ними измерить невозможно. Так, нельзя измерить разность внутренних потенциалов на границе двух фаз

$$\Delta_{\alpha\beta}^\beta = \varphi^\beta - \varphi^\alpha, \quad (VI.8)$$

т. е. величину так называемого гальвани-потенциала.

Предположим, что на границе электрод — раствор в результате протекания процессов с участием заряженных и незаряженных частиц устанавливается равновесие



где А, В, L, М — различные компоненты реакции (в том числе и электроны); v_A, v_B, v_L, v_M — соответствующие стехиометрические коэффициенты. Изменение электрохимической свободной энергии Гиббса для рассматриваемой системы можно записать в виде

$$\begin{aligned} d\bar{G} &= -S dT + V dp + \sum_i \bar{\mu}_i dN_i = \\ &= -S dT + V dp + \sum_i (v_i \bar{\mu}_i) d\xi, \end{aligned} \quad (VI.9)$$

где $\xi = N_i / v_i$ — химическая переменная, т. е. масса реагирующего вещества, выраженная в грамм-эквивалентах. По аналогии с условием химического равновесия $(\partial G / \partial \xi)_{p, T} = 0$ получаем условие равновесия на границе электрод — раствор:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial \xi} \right)_{p, T} = \sum_i (v_i \bar{\mu}_i) = 0. \quad (VI.10)$$

В уравнении (VI.10) стехиометрические коэффициенты, соответствующие продуктам реакции (А), должны иметь положительный знак, а соответствующие реагирующим веществам — отрицательный. У электрохимических потенциалов заряженных частиц при помощи верхнего индекса необходимо указывать фазу, к которой относится этот компонент. Для незаряженных частиц, как следует из уравнения (VI.4), электрохимический потенциал равен химическому и указание фазы не обязательно.

Рассмотрим два простейших примера установления электрохимического равновесия на границе раздела фаз.

1. Граница двух различных металлов. При установлении равновесия на этой границе происходит выравнивание электрохимических потенциалов электронов в металлах M_1 и M_2 :



Условие равновесия имеет вид

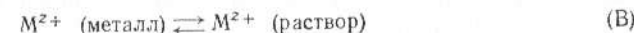
$$\bar{\mu}_e^{M_1} = \bar{\mu}_e^{M_2}$$

или $\mu_e^{M_1} - F\varphi^{M_1} = \mu_e^{M_2} - F\varphi^{M_2}$, откуда для гальвани-потенциала на границе металл — металл получаем выражение

$$\Delta_{M_1 M_2}^{M_2} \varphi = \varphi^{M_2} - \varphi^{M_1} = (\mu_e^{M_2} - \mu_e^{M_1}) / F. \quad (VI.11)$$

Таким образом, в условиях равновесия работа перенесения электрона из одного металла в другой равна нулю, но работа переноса единицы воображаемого заряда, т. е. $\Delta_{M_1 M_2}^{M_2} \varphi$, отлична от нуля, поскольку химические потенциалы электрона в различных металлах неодинаковы.

2. Граница металла М с раствором, содержащим ионы этого же металла. При установлении равновесия происходит выравнивание электрохимических потенциалов ионов M^{z+} в растворе и в кристаллической решетке металла:



При равновесии $\bar{\mu}_{M^{z+}}^M = \bar{\mu}_{M^{z+}}^P$ или

$$\mu_{M^{z+}}^M + z_+ F \varphi^M = \mu_{M^{z+}}^P + z_+ F \varphi^P,$$

так что гальвани-потенциал на границе металл — раствор соответствующей соли имеет вид

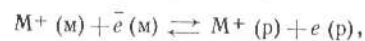
$$\Delta_P^M \varphi = \varphi^M - \varphi^P = (\mu_{M^{z+}}^P - \mu_{M^{z+}}^M) / (z_+ F). \quad (VI.12)$$

Поскольку $\mu_{M^{z+}}^P = \mu_{M^{z+}}^{(p)} + RT \ln a_{M^{z+}}$, а $\mu_{M^{z+}}^M = \text{const}$, то уравнение (VI.12) можно переписать в виде

$$\Delta_P^M \varphi = \text{const} + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{M^{z+}}. \quad (VI.13)$$

Уравнение аналогичного типа, в которое, однако, вместо активности входила концентрация ионов металла в растворе, было впервые получено В. Нернстом. Уравнение (VI.13) — это частный случай уравнения Нернста для отдельного гальвани-потенциала. Таким образом, в условиях электрохимического равновесия на границе электрод — раствор типа (В) работа перенесения иона M^{z+} из металла в раствор или обратно равна нулю. Величина гальвани-потенциала $\Delta_{рф}^M$ зависит от концентрации потенциалопределяющих ионов M^{z+} и также может быть сведена к нулю. Однако невозможность измерить гальвани-потенциал не позволяет установить, при какой именно концентрации ионов M^{z+} $\Delta_{рф}^M = 0$.

В действительности на границе электрод — раствор существует не только ионное, но и электронное равновесие. Так, при контакте металла с растворителем устанавливается равновесие:



где $M^+(m)$ и $\bar{e}(m)$ — ионы металла и электроны в металлической фазе; $M^+(p)$ и $e(p)$ — сольватированные ионы металла и электроны в растворителе. Из условия равновесия следует:

$$\bar{\mu}_{M^+}^m + \bar{\mu}_e^m = \bar{\mu}_{M^+}^p + \bar{\mu}_e^p \quad \text{или} \quad \bar{\mu}_{M^+}^m = \bar{\mu}_{M^+}^p + \bar{\mu}_e^m - \bar{\mu}_e^p,$$

откуда получаем уравнение Нернста в виде

$$\Delta_{рф}^M = (\bar{\mu}_{M^+}^p - \bar{\mu}_{M^+}^m) / F = (\bar{\mu}_e^m - \bar{\mu}_e^p) / F.$$

Концепция электронного равновесия (В. М. Новаковский, А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин) позволяет сделать ряд интересных выводов при трактовке электрохимических цепей и является в известном смысле более общей, чем концепция ионного равновесия. В самом деле, при рассмотрении электродного равновесия в системе инертный электрод — [восстановленная (Red) + окисленная (Ox)] формы вещества уравнение для разности потенциалов на концах цепи можно легко получить, предполагая, что $Ox \rightleftharpoons Red$ переход в растворе осуществляется с участием сольватированных электронов и устанавливается равновесие между сольватированными электронами и электронами металлической фазы. Хотя концентрация сольватированных электронов в растворе может быть исчезающе малой, при термодинамическом подходе это не имеет значения.

Учет электронного равновесия позволяет ответить на вопрос о пределе для величины $\Delta_{рф}^M$ при $a_{M^{z+}} \rightarrow 0$. Согласно уравнению (VI.13) при этом $\Delta_{рф}^M \rightarrow -\infty$. Однако при уменьшении $a_{M^{z+}}$ должно оставаться постоянным произведение $[M^+(p)]e(p)$, которое можно рассматривать как аналог произведения растворимости для труднорастворимой соли. Поэтому уменьшение $[M^+(p)]$ сопровождается ростом концентрации сольватированных электронов и в конце концов в устойчивом растворителе должен реализоваться обратимый электронный электрод. Такой электрод, действительно, удается приготовить, например, в гексаметилфосфортриамиде.

2. РАВНОВЕСИЕ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЦЕПИ

Правильно разомкнутая электрохимическая цепь, на концах которой можно измерить электрическую разность потенциалов, всегда должна заканчиваться одинаковыми по своему химическому составу металлами (рис. 34, а). Обычно это достигается простым подключением

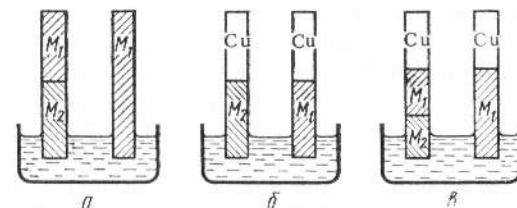


Рис. 34. Эквивалентные правильно разомкнутые электрохимические цепи

к металлам M_1 и M_2 медных проводов (рис. 34, б). Полную эквивалентность электрохимических цепей (рис. 34, а и б) легко доказать, рассматривая в качестве переходной третьей цепь (рис. 34, в). Включение между двумя металлическими проводниками

третьего металлического проводника, согласно закону Вольта, не изменяет разности потенциалов на концах цепи*. Поэтому цепи на рис. 34, б и в эквивалентны. Но цепь на рис. 34, в одновременно эквивалентна и цепи на рис. 34, а, так как отличается от нее двумя гальвани-потенциалами $\Delta_{M_1}^{Cu} \phi$, которые точно компенсируют друг друга. Следовательно, эквивалентны также цепи на рис. 34, а и б, что и требовалось доказать.

Электрохимическая цепь является равновесной при условии, что электрохимическое равновесие наблюдается на каждой фазовой границе, а разность потенциалов на концах цепи E скомпенсирована разностью потенциалов от внешнего источника тока. Разомкнутая электрохимическая цепь оказывается неравновесной, хотя на всех трех ее границах существует равновесие. Это кажущееся противоречие вызвано наличием электронного равновесия металлов с раствором и возникновением градиента концентрации электронов в растворе между двумя электродами. При подключении внешней разности потенциалов этот градиент компенсируется.

В качестве примера рассмотрим электрохимическую цепь, приведенную на рис. 35. Электролитом в ней служит водный раствор соляной кислоты. Один из электродов представляет собой пластинку из платины, на которую электроосаждением нанесена мелкодисперсная губчатая платина (так называемый платинированный платиновый электрод). К поверхности этого электрода под атмосферным давлением подается газообразный водород, который адсорбируется на платине с образованием $H_{адс}$. Второй электрод изготовлен из металлического

* Закон Вольта легко доказать, рассматривая электронные равновесия на границе двух металлов и используя формулу (VI.11). Так, например, на рис. 34, б

$$\Delta_{M_2}^{Cu} \phi = \frac{\mu_e^{Cu} - \mu_e^{M_2}}{F}, \quad \text{а на рис. 34, в}$$

$$\Delta_{M_2}^{M_1} \phi + \Delta_{M_1}^{Cu} \phi = \frac{\mu_e^{M_1} - \mu_e^{M_2}}{F} + \frac{\mu_e^{Cu} - \mu_e^{M_1}}{F} = \frac{\mu_e^{Cu} - \mu_e^{M_2}}{F}.$$

серебра, а его поверхность покрыта слоем плохо растворимой соли AgCl. Чтобы цепь заканчивалась одинаковыми по химическому составу металлами, к платиновому электроду присоединена серебряная проволока. Схема такой цепи



где вертикальные черточки указывают границы фаз между двумя металлами или между металлом и раствором. Разность потенциалов на концах этой цепи складывается из трех гальвани-потенциалов:

$$E = \Delta_{\text{Ag}}^{\text{Pt}} \varphi + \Delta_{\text{Pt}}^{\text{P}} \varphi + \Delta_{\text{P}}^{\text{Ag}} \varphi. \quad (\text{VI.14})$$

Выражения для этих гальвани-потенциалов можно найти, рассматривая равновесия на каждой из фазовых границ. На границе I, где контактируют серебро и платина, устанавливается равновесие



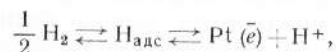
условием которого является $\bar{\mu}_e^{\text{Ag}} = \bar{\mu}_e^{\text{Pt}}$, т. е.

$$\mu_e^{\text{Ag}} - F\varphi^{\text{Ag}} = \mu_e^{\text{Pt}} - F\varphi^{\text{Pt}}.$$

Следовательно,

$$\Delta_{\text{Ag}}^{\text{Pt}} \varphi = \varphi^{\text{Pt}} - \varphi^{\text{Ag}} = \frac{\mu_e^{\text{Pt}} - \mu_e^{\text{Ag}}}{F}. \quad (\text{VI.15})$$

На границе II устанавливается равновесие



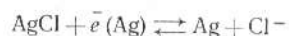
условие которого можно записать в виде

$$\frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} = \bar{\mu}_e^{\text{Pt}} + \bar{\mu}_{\text{H}^+} \quad \text{или} \quad \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} = \mu_e^{\text{Pt}} - F\varphi^{\text{Pt}} + \mu_{\text{H}^+} + F\varphi^{\text{P}}.$$

Следовательно,

$$\Delta_{\text{Pt}}^{\text{P}} \varphi = \varphi^{\text{P}} - \varphi^{\text{Pt}} = \frac{1}{F} \left(\frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} - \mu_{\text{H}^+} - \mu_e^{\text{Pt}} \right). \quad (\text{VI.16})$$

Наконец, на границе III существует равновесие



с условием $\mu_{\text{AgCl}} + \bar{\mu}_e^{\text{Ag}} = \mu_{\text{Ag}} + \bar{\mu}_{\text{Cl}^-}$, т. е. $\mu_{\text{AgCl}} + \mu_e^{\text{Ag}} - F\varphi^{\text{Ag}} = \mu_{\text{Ag}} + \mu_{\text{Cl}^-} - F\varphi^{\text{P}}$. А потому

$$\Delta_{\text{P}}^{\text{Ag}} \varphi = \varphi^{\text{Ag}} - \varphi^{\text{P}} = \frac{1}{F} (\mu_{\text{AgCl}} - \mu_{\text{Ag}} - \mu_{\text{Cl}^-}). \quad (\text{VI.17})$$

После подстановки выражений (VI.15) — (VI.17) в уравнение (VI.14) получаем

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{F} \left[\frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{AgCl}} - \mu_{\text{Ag}} - (\mu_{\text{H}^+} + \mu_{\text{Cl}^-}) \right] = \\ &= \frac{1}{F} \left(\frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{AgCl}} - \mu_{\text{Ag}} - \mu_{\text{HCl}} \right). \end{aligned} \quad (\text{VI.18})$$

Поскольку изменение свободной энергии Гиббса для химической реакции



равно $\Delta G = \mu_{\text{Ag}} + \mu_{\text{HCl}} - \mu_{\text{AgCl}} - \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}$, то уравнение (VI.18) можно представить в виде $E = -\Delta G/F$.

Этот результат можно обобщить на любые химические реакции, которые осуществляются в электрохимической цепи при прохождении через нее не одного, а n электронов:

$$E = -\Delta G/nF. \quad (\text{VI.19})$$

Таким образом, разность потенциалов на концах равновесной электрохимической цепи однозначно связана с изменением свободной энергии Гиббса в ходе соответствующей химической реакции. Величина E ,

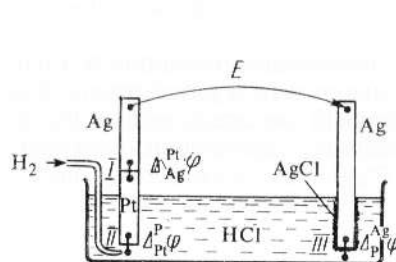


Рис. 35. Скачки потенциала в правильно замкнутой электрохимической цепи

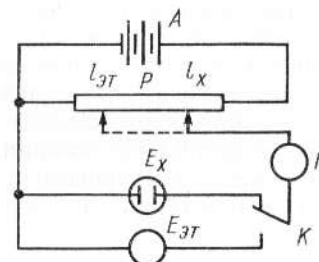


Рис. 36. Схема измерения потенциала компенсационным методом:

A — аккумулятор; P — потенциометр; G — гальванометр; K — переключатель; E_{3T} — эталонный гальванический элемент (элемент Вестона); E_x — элемент с неизвестной разностью потенциалов

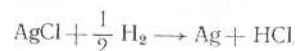
т. е. разность потенциалов на концах равновесной электрохимической цепи, называется ее электродвижущей силой (э. д. с.). Если же на отдельных фазовых границах (хотя бы на одной) равновесие не устанавливается, то разность потенциалов на концах цепи не равна э. д. с. и уравнение (VI.19) оказывается неприменимым. Величина nFE характеризует максимальную электрическую работу, которую можно получить при помощи электрохимической цепи. Уравнение (VI.19) служит основой для расчета величин ΔG различных химических реакций. Часто электрохимический метод определения изобарного потенциала имеет существенные преимущества перед термодинамическим методом.

При измерениях э. д. с. нельзя пользоваться обычным низкоомным вольтметром, поскольку его включение в цепь нарушает равновесие из-за протекания значительного тока. Поэтому для измерения э. д. с. применяют компенсационный метод, при котором разность потенциа-

лов на концах цепи компенсируется выверенной по эталону разностью потенциалов от внешнего источника тока.

Схема измерения разности потенциалов компенсационным методом приведена на рис. 36. Вначале при помощи ключа К к компенсационной схеме подключают эталон с точно известной разностью потенциалов $E_{эТ}$. Перемещая положение контакта на реохорде Р, добиваются компенсации $E_{эТ}$ разностью потенциалов от делителя напряжения: при этом стрелка чувствительного гальванометра Г не должна отклоняться от нулевого положения. Записав положение контакта на реохорде $l_{эТ}$, при помощи ключа К переключают цепь на измерение исследуемой разности потенциалов E_x и вновь перемещением контакта на реохорде Р добиваются компенсации. Если положение контакта на реохорде при компенсации E_x равно l_x , то $E_x = E_{эТ} l_x / l_{эТ}$. Другой метод определения э. д. с. основан на использовании катодных вольтметров с очень высоким внутренним сопротивлением ($R \geq 10^{12}$ Ом). При включении в электрохимическую цепь такого вольтметра возникающий в цепи ток оказывается слишком малым, чтобы вызвать существенное отклонение от равновесия.

Знак э. д. с. устанавливается по положению потенциала правого электрода относительно левого. Так, например, в рассмотренной цепи (см. рис. 35) справа находится серебряный электрод, потенциал которого положительнее потенциала серебряной проволоки, соединенной с платиновым электродом; поэтому $E > 0$. Положительному значению э. д. с. соответствует самопроизвольно протекающая химическая реакция



для которой $\Delta G < 0$. Рассматривая эту реакцию как процесс восстановления хлорида серебра газообразным водородом, приходим к выводу, что $E > 0$, когда окисленная форма исходного вещества (т. е. AgCl) находится у правого электрода, а восстановленная (H_2) — у левого. Если бы в той же самой электрохимической цепи справа был помещен платиновый электрод, то э. д. с. оказалась бы отрицательной. Но величина ΔG в таких условиях соответствовала бы реакции



которая самопроизвольно не идет, т. е. имеет $\Delta G > 0$.

Рассмотрим зависимость э. д. с. от активностей отдельных компонентов на примере системы, приведенной на рис. 35. Компонентами этой системы являются газообразный водород, ионы водорода, ионы хлора, металлическое серебро и AgCl. Химические потенциалы твердых веществ (Ag и AgCl) не изменяются и отвечают их стандартным значениям $\mu_{\text{Ag}} = \mu_{\text{Ag}}^0 = \text{const}$ и $\mu_{\text{AgCl}} = \mu_{\text{AgCl}}^0 = \text{const}$. При условии, что водород подается к платиновому электроду под давлением 1 атм ($1,01 \cdot 10^5$ Па), $\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}_2}^0 = \text{const}$. С другой стороны, для ионов водорода и хлора

$$\mu_{\text{H}^+} = \mu_{\text{H}^+}^0 + RT \ln a_{\text{H}^+} \quad \text{и} \quad \mu_{\text{Cl}^-} = \mu_{\text{Cl}^-}^0 + RT \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

Следовательно, уравнение (VI.18) для э. д. с. цепи можно переписать в виде

$$E = \frac{1}{F} \left[\left(\frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}^0 + \mu_{\text{AgCl}}^0 - \mu_{\text{Ag}}^0 - \mu_{\text{H}^+}^0 - \mu_{\text{Cl}^-}^0 \right) - RT \ln (a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}) \right] = -\frac{\Delta G^0}{F} - \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}) = E^0 - \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}), \quad (\text{VI.20})$$

где ΔG^0 — стандартное изменение свободной энергии Гиббса для химической реакции (Г); $E^0 = -\Delta G^0/F$ — стандартная э. д. с. цепи. Уравнение (VI.20) — уравнение Нернста для э. д. с. электрохимической цепи. Распространяя уравнение (VI.20) на любые химические реакции, которые осуществляются в электрохимической системе при прохождении через нее n электронов, получаем

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\prod a_i^{\nu_i} \right) = E^0 - \frac{RT}{nF} \sum \nu_i \ln a_i, \quad (\text{VI.21})$$

где стехиометрические числа исходных веществ $\nu_i < 0$, а стехиометрические числа продуктов реакции $\nu_i > 0$. Если цепь полностью равновесна, то произведение активностей отдельных ионов в уравнении (VI.21) всегда может быть заменено активностями нейтральных образований (солей, кислот) или же средними активностями. Так, например, для рассмотренной системы уравнение (VI.20) можно переписать в виде

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{HCl}} = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm}. \quad (\text{VI.22})$$

Применим к электрохимическим цепям уравнение Гиббса — Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H + T d(\Delta G)/dT, \quad (\text{VI.23})$$

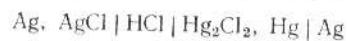
где ΔH — изменение энтальпии в ходе химической реакции. Пусть химическая реакция является итогом электродных процессов в электрохимической цепи и соответствует прохождению через цепь n электронов. Тогда, разделив все члены уравнения (VI.23) на nF и поменяв знаки, получаем с учетом формулы (VI.19)

$$E = -\frac{\Delta H}{nF} + T \frac{dE}{dT}. \quad (\text{VI.24})$$

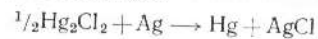
Так как $d(\Delta G)/dT = -\Delta S$, то $dE/dT = \Delta S/nF$. Таким образом, температурный коэффициент э. д. с. характеризует изменение энтропии ΔS в ходе соответствующей химической реакции, а величина $nFT(dE/dT) = T\Delta S$ определяет тепловой эффект при обратимом протекании химической реакции в электрохимической системе. С другой стороны, величина ΔH характеризует тепловой эффект химической реакции при ее обратимом протекании в условиях постоянного объема.

Будем рассматривать только самопроизвольно протекающие химические реакции, для которых $E > 0$. Электрохимические цепи такого вида можно поэтому называть гальваническими элементами. Если $dE/dT < 0$, то химическая реакция, протекающая в гальваническом элементе, может быть только экзотермической ($\Delta H < 0$). Поскольку

при ее протекании энтропия уменьшается ($\Delta S < 0$), то работа гальванического элемента должна сопровождаться выделением тепла. Следовательно, в условиях теплоизоляции электрохимическая система будет нагреваться. Таким образом, при работе гальванического элемента в условиях $dE/dT < 0$ за счет убыли энтальпии совершается электрическая работа nFE и выделяется тепло в количестве $nFT|dF/dT|$. Если $dE/dT = 0$, то реакция также может быть только экзотермической ($\Delta H < 0$). Так как $\Delta S = 0$, то работа гальванического элемента, совершаемая за счет убыли энтальпии, не должна сопровождаться тепловыми эффектами. Если $dE/dT > 0$, то протекающая в гальваническом элементе химическая реакция сопровождается ростом энтропии $\Delta S > 0$. Поэтому при работе такого элемента происходит поглощение тепла из окружающей среды. Если же электрохимическая цепь изолирована, то она охлаждается. При условии $dE/dT > 0$ химическая реакция в элементе может быть как экзотермической, так и эндотермической. Если $\Delta H < 0$, то электрическая работа совершается за счет убыли энтальпии и за счет энтропийного члена $TdE/dT > 0$. Если $\Delta H = 0$, то электрическая работа совершается только за счет роста энтропии в системе. Обычный путь использования химической энергии реакции через выделяющееся тепло здесь невозможен, так как тепловой эффект равен нулю. Наконец, если реакция эндотермическая ($\Delta H > 0$), но $TdE/dT > \Delta H/nF$, то согласно уравнению (VI.24) от гальванического элемента можно получить работу. В этих условиях за счет энтропийного фактора (т. е. за счет роста энтропии системы) не только совершается электрическая работа, но и увеличивается энтальпия системы. Электрохимические цепи, отвечающие таким необычным условиям, действительно можно реализовать. Примером может служить следующая цепь:



в которой осуществляется реакция



Э. д. с. этой цепи при 25°C $E = 0,0465$ В, а $dE/dT = 3,39 \cdot 10^{-4}$ В/град. Используя уравнение (VI.24), находим изменение энтальпии

$$\Delta H = \left(T \frac{dE}{dT} - E \right) nF = (298 \cdot 3,39 \cdot 10^{-4} - 0,0465) \cdot 9,65 \cdot 10^4 \approx \approx 5,3 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} = 5,3 \text{ кДж/моль.}$$

Положительное значение ΔH указывает на эндотермический характер приведенной реакции. Аналогичным закономерностям подчиняются концентрационные цепи, которые работают за счет возрастания энтропии системы.

Уравнения (VI.19) и (VI.24) можно использовать для нахождения термодинамических функций, характеризующих химические реакции, которые протекают в гальваническом элементе. Так, величина э. д. с. дает изменение свободной энергии Гиббса, а ее стандартное значение E^0 связано с константой равновесия химической реакции K_p :

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K_p. \quad (\text{VI.25})$$

Величина K_p характеризует полноту протекания химической реакции. Далее, по температурному коэффициенту э. д. с. можно рассчитать изменение энтропии в ходе химической реакции

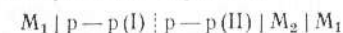
$$\Delta S = nF \frac{dE}{dT}, \quad (\text{VI.26})$$

а по совокупности данных E и dE/dT при помощи уравнения (VI.24) определить изменение энтальпии ΔH . Электрохимический метод широко применяется при исследовании термодинамических свойств различных химических процессов, на основе которых можно построить равновесные электрохимические цепи. К достоинствам метода э. д. с. относятся его относительная простота и возможность изучения процессов при высоких температурах, когда применение других методов становится затруднительным.

Электрохимические цепи строго равновесны лишь тогда, когда они не содержат границы двух различных растворов. На такой границе происходят неравновесные процессы диффузии и возникает диффузионный потенциал (см. гл. IV). Тем не менее для многих химических реакций такой границы избежать не удастся. Так, например, при реализации электрохимического механизма реакции



неизбежна граница между растворами, содержащими Fe^{2+} и Ce (IV) (см. рис. 1). Электрохимическая цепь, содержащая границу двух растворов, называется цепью с переносом. Схему цепи с переносом изображают следующим образом:



где пунктирная вертикальная черта указывает на существование между двумя растворами диффузионного потенциала. Диффузионный потенциал является гальвани-потенциалом между точками, находящимися в разных по химическому составу фазах, а потому его нельзя точно измерить. Если приравнять изменение свободной энергии Гиббса, обусловленное переносом ионов через границу раздела двух растворов, электрической работе, то можно получить общую формулу для диффузионного потенциала:

$$\Delta \varphi_{\text{дифф}} = -\frac{RT}{F} \int \sum \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i, \quad (\text{VI.27})$$

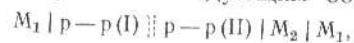
где a_i — активность отдельного i -го иона; t_i — число переноса этого иона; z_i — заряд иона с учетом знака. Поскольку активности отдельных ионов неизвестны, то и точный расчет $\Delta \varphi_{\text{дифф}}$ по формуле (VI.27) невозможен. Однако если в разбавленных растворах активности отдельных ионов в первом приближении заменить их концентрациями, то, задавшись определенным распределением концентраций в области между двумя растворами, величину $\Delta \varphi_{\text{дифф}}$ можно рассчитать с погрешностью, которая будет тем меньше, чем более разбавленные растворы находятся в контакте друг с другом. Так, например, для $\Delta \varphi_{\text{дифф}}$

на границе двух бинарных электролитов различной концентрации справедлива формула (IV.22). М. Планк впервые решил уравнение (VI.27) в предположении, что подвижности ионов не зависят от концентрации и что на границе двух растворов имеется очень тонкий переходный слой, за пределами которого составы растворов остаются постоянными. Для расчета $\Delta\varphi_{\text{дифф}}$ чаще используют формулу Гендерсона

$$\Delta\varphi_{\text{дифф}} = -\frac{RT}{F} \frac{\sum (\lambda_i^0/z_i) (c_i'' - c_i')}{\sum \lambda_i^0 (c_i'' - c_i')} \ln \frac{\sum \lambda_i^0 c_i'}{\sum \lambda_i^0 c_i''}, \quad (\text{VI.28})$$

где λ_i^0 — предельная подвижность i -го иона; концентрация c_i' относится к раствору I, а концентрация c_i'' — к раствору II. Формула (VI.28) получается из общего уравнения (VI.27) при замене активностей на концентрации и при допущении, что в относительно широком переходном слое состав линейно изменяется от раствора I к раствору II.

Разность потенциалов на концах электрохимической цепи с переносом содержит $\Delta\varphi_{\text{дифф}}$ и, следовательно, отличается от э. д. с., которая используется для расчета ΔG химической реакции. Введение поправок на диффузионный потенциал по формуле (VI.28), естественно, приводит к ошибкам в ΔG . При этом следует учитывать, что ошибка в $\Delta\varphi_{\text{дифф}}$, равная 1 мВ, эквивалентна ошибке в ΔG , равной 0,1 кДж/моль. Существует способ резкого уменьшения диффузионного потенциала, который заключается в том, что между двумя растворами включают солевой мостик, т. е. концентрированный раствор соли, у которой $\lambda_+^0 \approx \lambda_-^0$. Такими свойствами обладают, например, водные растворы KCl и NH_4NO_3 . При включении солевого мостика одна граница между двумя растворами I и II заменяется двумя, например I — KCl и KCl — II. Но на каждой из новых границ в согласии с формулой (VI.28) $\Delta\varphi_{\text{дифф}}$ меньше, чем на первоначальной, и, кроме того, диффузионные потенциалы на новых границах обычно обратны по знаку, так что общий их вклад в измеряемую разность потенциалов резко снижается. Таким образом, изменение измеряемой разности потенциалов при включении солевого мостика ΔE в первом приближении может служить мерой первоначального диффузионного потенциала*. Если величина ΔE хорошо согласуется со значением $\Delta\varphi_{\text{дифф}}$, рассчитанным по формуле (VI.28), то диффузионный потенциал можно элиминировать и по исправленным значениям E проводить приближенные термодинамические расчеты. Так, например, на границе 0,1 н. растворов HCl и NaCl $\Delta E = -33,1$ мВ, а формула (VI.28) дает $\Delta\varphi_{\text{дифф}} = -33,4$ мВ. Электрохимическую цепь с переносом и с элиминированным диффузионным потенциалом схематически изображают следующим образом:



где двойная пунктирная вертикальная черта указывает на элиминирование диффузионного потенциала между растворами I и II.

* В действительности ΔE равно алгебраической сумме трех диффузионных потенциалов $\Delta_1^I \varphi - (\Delta_1^{\text{KCl}} \varphi + \Delta_{\text{KCl}}^{\text{II}} \varphi)$, но предполагается, что $\Delta_1^{\text{KCl}} \varphi + \Delta_{\text{KCl}}^{\text{II}} \varphi \approx 0$.

Для электрохимических цепей с переносом уравнение Нернста (VI.21) обычно не приводится к виду, содержащему средние активности ионов [как в уравнении (VI.22)]*. Поэтому при использовании уравнения Нернста для таких систем активности отдельных ионов заменяют средними активностями или просто концентрациями ионов. Вносимая этим ошибка увеличивается с ростом концентрации раствора.

3. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛУРЕАКЦИИ И ПОНЯТИЕ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Химическую реакцию, сопровождающуюся переходом электронов между молекулами двух участвующих в реакции веществ, можно записать в следующей общей форме:



где Ox — окисленная форма; Red — восстановленная форма. Если реакцию (Д) удастся осуществить в электрохимической системе, то она разбивается на два электродных процесса, или на две окислительно-восстановительные полуреакции:



При этом стехиометрические коэффициенты ν_1 и ν_2 в реакции (Д) соответствуют условию

$$n_1 \nu_1 = n_2 \nu_2 = n, \quad (\text{VI.29})$$

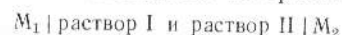
где n — число электронов, которое должно пройти через электрохимическую цепь, чтобы в ней осуществилось однократное протекание суммарной реакции (Д). Практически величина n определяется как наименьшее общее кратное чисел n_1 и n_2 . Умножая уравнение процесса (Е) на ν_1 , а уравнение процесса (Ж) — на ν_2 и проводя вычитание, получаем реакцию (Д).

Комбинируя относительно небольшое число электродных процессов, можно получить множество самых различных химических реакций**. Поэтому целесообразно иметь энергетические характеристики этих процессов, чтобы путем их комбинации находить термодинамические характеристики различных химических реакций. Так возникает проблема электродных потенциалов, т. е. таких величин, которые характеризовали бы процессы (Е) и (Ж) в той же степени, как э. д. с. электрохимической цепи характеризует суммарную реакцию (Д). При этом предполагается, что разность этих электродных потенциалов должна дать э. д. с. суммарной химической реакции.

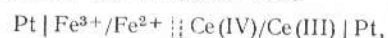
* Исключение составляют цепи, имеющие границу двух растворов одного и того же бинарного электролита, но различной концентрации, если различие в концентрации этих двух растворов не очень значительно.

** Комбинация N электродных процессов дает $N(N-1)/2$ химических реакций.

В. Нернст предполагал, что на границе двух металлов не возникает разности потенциалов (т. е. $\Delta_{M_1}^{M_2}\varphi=0$), а потому э. д. с. цепи складывается из двух скачков потенциала на границах

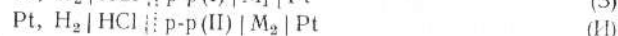
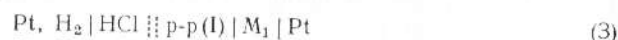


Исходя из этих представлений, В. Оствальд предложил рассматривать скачки потенциала на границах металл — раствор (т. е. фактически гальвани-потенциалы $\Delta_{p}^{M}\varphi$) в качестве абсолютных электродных потенциалов. Ошибочность такого решения проблемы электродного потенциала состояла в том, что на самом деле электрохимическая цепь, построенная из двух различных металлов, содержит три, а не два гальвани-потенциала, поскольку $\Delta_{M_1}^{M_2}\varphi \neq 0$. Следовательно, э. д. с. таких цепей нельзя получить из разности двух гальвани-потенциалов $\Delta_{p}^{M}\varphi$. Даже для ограниченного числа цепей типа

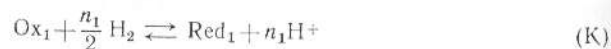


в которых электроды имеют одинаковый состав, теория абсолютных электродных потенциалов оказалась практически неприемлемой из-за невозможности экспериментального измерения отдельного гальвани-потенциала.

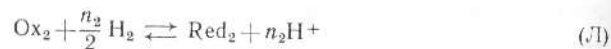
В настоящее время электродным потенциалом называют э. д. с. электрохимической цепи, построенной из стандартного водородного электрода и электрода окислительно-восстановительной полуреакции. В стандартном водородном электроде (с. в. э.) платинированный платиновый электрод в растворе кислоты с единичной активностью (фактически используют растворы с $a_{H^+}=1$, хотя теоретически следовало бы использовать растворы с $a_{H^+}=1$) омывается током водорода, давление которого равно 1 атм ($1,01 \cdot 10^5$ Па). Предполагается, что диффузионный потенциал на границе двух растворов элиминирован, а на границе второго электрода с раствором протекает исследуемая окислительно-восстановительная полуреакция. При записи электродного потенциала стандартный водородный электрод всегда располагается слева:



Предположим, что на границах раздела p-p (I)/ M_1 и p-p (II)/ M_2 в цепях (3) и (И) осуществляются электродные процессы соответственно (Е) и (Ж). Электродные потенциалы E_1 и E_2 , т. е. э. д. с. цепей (3) и (И), строго говоря, соответствуют не этим процессам, а полным химическим реакциям



и



Однако если умножить уравнение реакции (К) на v_1 , а уравнение (Л) на v_2 и вычесть вторую строку из первой, то с учетом соотношения (VI.29) получим химическую реакцию (Д). Иначе говоря, комбинация

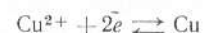
различных реакций типа (К) и (Л), как и комбинация различных электродных процессов типа (Е) и (Ж), позволяет получить самые разнообразные химические реакции. Поэтому при записи реакций, соответствующих электродным потенциалам, обычно для сокращения пишут электродные процессы типа (Е) и (Ж) или даже еще более кратко Ox/Red. Например, вместо реакции



отвечающей э. д. с. цепи



т. е. электродному потенциалу меди, обычно пишут



или просто Cu^{2+}/Cu .

Посмотрим теперь, что дает разность электродных потенциалов $E_1 - E_2$. Знак электродного потенциала определяется направлением реакций (К) и (Л) при их самопроизвольном протекании. Так, если происходит самопроизвольное восстановление вещества Ox газобразным водородом, то $E > 0$; если же, наоборот, самопроизвольно идет обратная реакция $Red + H^+$ с выделением H_2 , то $E < 0$. Таким образом, при $E > 0$ на левом электроде образуются электроны, а на правом они потребляются. Во внешней цепи при $E > 0$ электроны будут перемещаться слева направо, а внутри цепи слева направо должно происходить перемещение катионов, тогда как перемещение анионов, наоборот, справа налево. Каждая величина электродного потенциала [см. цепи (3) и (И)] складывается из трех гальвани-потенциалов:

$$E_1 = \Delta_{Pt}^{HCl}\varphi + \Delta_{p(I)}^{M_1}\varphi + \Delta_{M_1}^{Pt}\varphi \quad (VI.30a)$$

$$\text{и } E_2 = \Delta_{Pt}^{HCl}\varphi + \Delta_{p(II)}^{M_2}\varphi + \Delta_{M_2}^{Pt}\varphi. \quad (VI.30б)$$

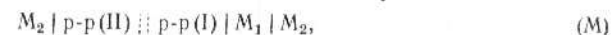
Поскольку в согласии с уравнением (VI.11)

$$\Delta_{M_1}^{Pt}\varphi = \mu_e^{Pt}/F - \mu_e^{M_1}/F \quad \text{и} \quad \Delta_{M_2}^{Pt}\varphi = \mu_e^{Pt}/F - \mu_e^{M_2}/F,$$

то вычитание (VI.30, б) из (VI.30, а) дает

$$E_1 - E_2 = \Delta_{p(I)}^{M_1}\varphi - \Delta_{p(II)}^{M_2}\varphi + (\mu_e^{M_2} - \mu_e^{M_1})/F = \Delta_{M_2}^{p(II)}\varphi + \Delta_{p(I)}^{M_1}\varphi + \Delta_{M_1}^{M_2}\varphi. \quad (VI.31)$$

Таким образом, разность электродных потенциалов равна э. д. с. цепи



в которой совершается суммарная химическая реакция (Д). Если оказывается, что $E = (E_1 - E_2) > 0$, то реакция (Д) самопроизвольно протекает слева направо, а если $E < 0$, то справа налево. Количественно величина $E = E_1 - E_2$ характеризует изменение свободной энергии Гиббса для реакции (Д).

Система относительных электродных потенциалов, построенная с использованием какого-либо произвольно выбранного электрода сравнения (практически с. в. э.), позволяет решить проблему электродного

потенциала. Относительный характер принятых электродных потенциалов можно показать, если прибавить к значениям всех электродных потенциалов какое-либо постоянное число A , так что вместо E_1 получим E_1+A , вместо E_2 получим E_2+A и т. д. Вся шкала электродных потенциалов при этом сместится, но разность $(E_1+A)-(E_2+A) = E_1-E_2$, по-прежнему, дает э. д. с. суммарной химической реакции.

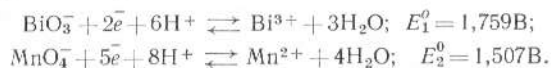
Величины электродных потенциалов зависят от концентрации всех компонентов, участвующих в окислительно-восстановительной полуреакции. Зависимость эта выражается уравнением Нернста (VI.21). Стандартная э. д. с. для цепей типа (З) и (И) называется стандартным электродным потенциалом. Если некоторые компоненты окислительно-восстановительных полуреакций являются твердыми веществами, то их химический потенциал не изменяется в ходе реакции и учитывается стандартным электродным потенциалом.

Таблица II

Стандартные электродные потенциалы для некоторых электродных процессов в водной среде при 25°C

Электродная реакция	E^0 , В	Электродная реакция	E^0 , В
$\frac{3}{2} N_2 + \bar{e} = N_3^-$	-3,09	$H^+ + \bar{e} = \frac{1}{2} H_2$	0,000
$Li^+ + \bar{e} = Li$	-3,045	$Cu^{2+} + \bar{e} = Cu^+$	0,153
$K^+ + \bar{e} = K$	-2,925	$AgCl + \bar{e} = Ag + Cl^-$	0,222
$Ba^{2+} + 2\bar{e} = Ba$	-2,90	$Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu$	0,337
$Ca^{2+} + 2\bar{e} = Ca$	-2,87	$Fe(CN)_6^{3-} + \bar{e} = Fe(CN)_6^{4-}$	0,36
$Na^+ + \bar{e} = Na$	-2,714	$O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} = 4OH^-$	0,401
$Mg^{2+} + 2\bar{e} = Mg$	-2,363	$Cu^+ + \bar{e} = Cu$	0,521
$Al^{3+} + 3\bar{e} = Al$	-1,66	$I_2(тв) + 2\bar{e} = 2I^-$	0,536
$Ti^{2+} + 2\bar{e} = Ti$	-1,63	$Fe^{3+} + \bar{e} = Fe^{2+}$	0,771
$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2\bar{e} = Zn + 4OH^-$	-1,216	$Hg_2^{2+} + 2\bar{e} = 2Hg$	0,789
$Mn^{2+} + 2\bar{e} = Mn$	-1,18	$Ag^+ + \bar{e} = Ag$	0,799
$Zn^{2+} + 2\bar{e} = Zn$	-0,763	$Br_2(ж) + 2\bar{e} = 2Br^-$	1,065
$Fe^{2+} + 2\bar{e} = Fe$	-0,44	$O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} = 2H_2O$	1,229
$Cd^{2+} + 2\bar{e} = Cd$	-0,403	$Cl_2(г) + 2\bar{e} = 2Cl^-$	1,360
$Cu_2O + H_2O + 2\bar{e} = 2Cu + 2OH^-$	-0,358	$PbO_2 + 4H^+ + 2\bar{e} = Pb^{2+} + 2H_2O$	1,449
$Ni^{2+} + 2\bar{e} = Ni$	-0,250	$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,507
$Pb^{2+} + 2\bar{e} = Pb$	-0,126	$Ce^{4+} + \bar{e} = Ce^{3+}$	1,61
		$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e} = PbSO_4 + 2H_2O$	1,685
		$BiO_3^- + 2\bar{e} + 6H^+ = Bi^{3+} + 3H_2O$	1,759
		$F_2 + 2\bar{e} = 2F^-$	2,87

Значения стандартных электродных потенциалов ряда окислительно-восстановительных полуреакций при 25°C представлены в табл. II*. При помощи таблицы стандартных потенциалов можно легко составлять уравнения самых различных химических реакций, решать вопрос о направлении этих реакций и полноте их протекания. Рассмотрим, например, используемую в аналитической химии реакцию открытия иона Mn^{2+} при помощи висмутата натрия. Катион Mn^{2+} при реакции с BiO_3^- окисляется до аниона перманганата MnO_4^- , который легко обнаруживается по фиолетовой окраске раствора. Из таблицы стандартных потенциалов имеем



Для $n_1=2$ и $n_2=5$ общее наименьшее кратное $n=10$, а потому $v_1 = \frac{10}{n_1} = 5$ и $v_2 = \frac{10}{n_2} = 2$. Суммарная химическая реакция типа (Д) в данном примере записывается в виде



Поскольку $E_1^0 - E_2^0 = 0,252 В > 0$, то при активностях всех компонентов, равных единице, реакция должна идти слева направо. Равновесие должно наступить, когда выравниваются потенциалы E_1 и E_2 , т. е. при

$$1,759 + \frac{RT}{10F} \ln \left(\frac{a_{BiO_3^-}^5 a_{H^+}^{30}}{a_{Bi^{3+}}^5} \right) =$$

$$= 1,507 + \frac{RT}{10F} \ln \left(\frac{a_{MnO_4^-}^2 a_{H^+}^{16}}{a_{Mn^{2+}}^2} \right),$$

откуда

$$\lg \left(\frac{a_{MnO_4^-}^2 a_{Bi^{3+}}}{a_{Mn^{2+}}^2 a_{BiO_3^-}^5 a_{H^+}^{14}} \right) = \lg K_p = \frac{0,252 \cdot 10}{0,059} \approx 42,6.$$

Этот результат можно получить сразу, если воспользоваться формулой (VI.25). Таким образом, для рассматриваемой реакции $K_p \approx 4 \cdot 10^{42}$. Столь большая величина константы равновесия указывает на практически полное смещение этой реакции вправо.

Аналогичным образом можно анализировать и другие реакции. В частности, можно установить, какие компоненты являются неустой-

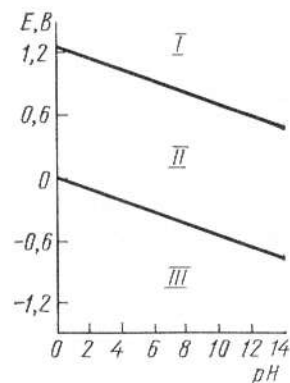


Рис. 37. Диаграмма областей электрохимической устойчивости воды: I — область разложения H_2O с выделением O_2 ; II — область термодинамической устойчивости H_2O ; III — область разложения H_2O с выделением H_2 .

* Значительно более полная таблица стандартных потенциалов (для 674 электродных процессов) приведена в «Справочнике химика», т. III, «Химия», 1964. При помощи ее можно рассчитать э. д. с. для $674 \cdot 673 / 2 = 226\ 801$ электрохимической реакции.

чивыми в водных растворах, разлагая ее с выделением водорода или кислорода (рис. 37). Однако таблица стандартных потенциалов дает информацию лишь о возможности тех или иных процессов, тогда как в реальных условиях эти процессы могут не наблюдаться из-за чрезвычайно малой скорости их протекания.

4. КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОДОВ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ

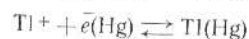
Классификация электродов проводится по химической природе веществ Ox и Red, участвующих в электродном процессе. Электродом 1-го рода называют систему, в которой восстановленной формой является металл электрода, а окисленной формой — простые ионы этого же металла. Примером может служить система $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$, для которой

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}.$$

Как правило, электроды 1-го рода обратимы по катиону, т. е. их потенциал является функцией активности катиона. Однако есть небольшое число электродов 1-го рода, обратимых по аниону, например $2\text{Te} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Te}_2^{2-}$, для которого

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Te}_2^{2-}}.$$

К электродам 1-го рода относятся амальгамные электроды, в которых восстановленной формой служит амальгама какого-либо металла, а окисленной формой — ионы этого же металла:



Поскольку в таких системах может изменяться концентрация как Ox, так и Red, то

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Tl}^+}}{a_{\text{Tl}}},$$

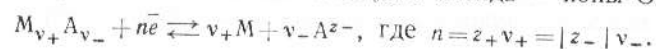
где a_{Tl} — активность таллия в амальгаме.

Обобщая рассмотренные примеры, можно написать общую формулу для потенциала электрода 1-го рода:

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i}{a_M}, \quad (\text{VI.32})$$

где a_i — активность потенциалопределяющих ионов в растворе; z_i — заряд потенциалопределяющих ионов с учетом знака; a_M — активность соответствующего металла. Для чистых металлов $a_M = \text{const}$ и соответствующий член $-\frac{RT}{z_i F} \ln a_M$ вводится в стандартный потенциал.

Электродом 2-го рода называют систему, в которой металл покрыт слоем его труднорастворимой соли (или оксида), а раствор содержит анионы этой соли (для оксида — ионы OH^-):



Таким образом, окисленной формой здесь является труднорастворимая соль $\text{M}_{v_+} \text{A}_{v_-}$, а восстановленная форма представлена металлом M и анионом A^{z-} . Потенциал электрода 2-го рода определяется активностью ионов соответствующего металла $a_{\text{M}^{z+}}$, которую можно выразить через произведение растворимости соли L_s и активность аниона $a_{\text{A}^{z-}}$: $a_{\text{M}^{z+}} = \sqrt[v_+]{L_s / a_{\text{A}^{z-}}^{v_-}}$. Таким образом, уравнение Нернста для электродов 2-го рода принимает вид

$$\begin{aligned} E &= E^0 + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{\text{M}^{z+}} = E^0 + \frac{RT}{z_+ v_+ F} \ln L_s - \frac{v_- RT}{z_+ v_+ F} \ln a_{\text{A}^{z-}} = \\ &= E^0 + \frac{RT}{nF} \ln L_s - \frac{RT}{|z_-| F} \ln a_{\text{A}^{z-}} = E^0 - \frac{RT}{|z_-| F} \ln a_{\text{A}^{z-}}, \quad (\text{VI.33}) \end{aligned}$$

где E^0 — стандартный потенциал системы M^{z+}/M ; E^0 — стандартный потенциал электрода 2-го рода. Как следует из уравнения (VI.33), электрод 2-го рода является обратимым по аниону.

В качестве примеров электродов 2-го рода приведем системы, которые получили широкое распространение как электроды сравнения. Хлорсеребряный электрод: $\text{AgCl} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-};$$

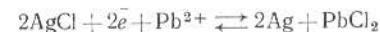
каломельный электрод (рис. 38): $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-};$$

ртутно-окисный электрод: $\text{Hg}_2\text{O} + 2\bar{e} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{OH}^-$

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-}.$$

Теоретический интерес представляют так называемые электроды 3-го рода, где металл находится в контакте с двумя труднорастворимыми солями. В качестве примера электрода 3-го рода рассмотрим систему $\text{Pb}^{2+} | \text{PbCl}_2, \text{AgCl}, \text{Ag}$, в которой идет электродный процесс:



Таким образом, при работе электрохимической цепи происходит превращение менее растворимой соли в более растворимую ($L_{\text{AgCl}} \ll L_{\text{PbCl}_2}$). В этой системе потенциал серебра определяется активностью ионов Ag^+ , активность ионов Ag^+ — произведением растворимости L_{AgCl} и активностью ионов Cl^- , а последняя — произведением растворимости L_{PbCl_2} и активностью ионов Pb^{2+} . Таким образом:

$$\begin{aligned} E &= E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln L_{\text{AgCl}} - \\ &- \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln L_{\text{AgCl}} - \frac{RT}{2F} \ln L_{\text{PbCl}_2} + \\ &+ \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Pb}^{2+}} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Pb}^{2+}}. \end{aligned}$$

Во всех системах, отвечающих электродам 1, 2 и 3-го рода, одним из компонентов восстановленной формы выступает металл электрода. Если же инертный металл электрода не участвует в полуреакциях типа (E) и (Ж) и является лишь передатчиком электронов между веществами Ox и Red, то такие системы получили название окислительно-восстановительных электродов или редокс-систем. Это название широко распространено, хотя и не совсем

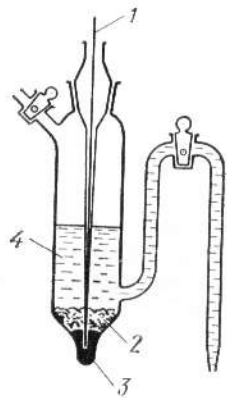


Рис. 38. Схема каломельного электрода:
1 — металлический контакт; 2 — слой Hg_2Cl_2 ; 3 — ртуть; 4 — раствор

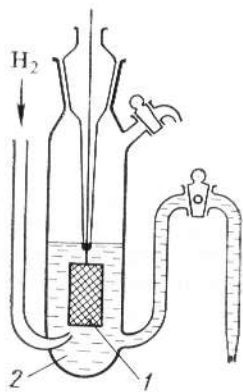
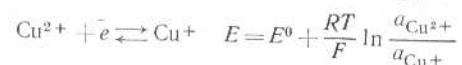
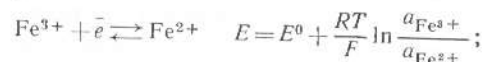


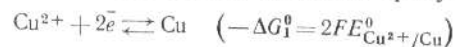
Рис. 39. Схема водородного электрода:
1 — пластинка из платинированной платины; 2 — раствор кислоты

удачно, поскольку на любом обратимом электроде идет окислительно-восстановительная полуреакция типа (E) и (Ж). В качестве примера окислительно-восстановительных электродов можно привести следующие наиболее простые системы:

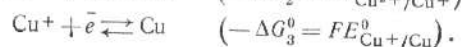
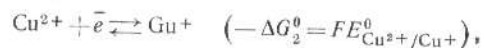


с платиновым электродом в качестве инертного переносчика электронов между Ox и Red.

Стандартные потенциалы простых окислительно-восстановительных электродов связаны со стандартными потенциалами электродов 1-го рода. Поясним эту связь, которая называется правилом Лютера, на примере медного электрода и ионов Cu^{2+} и Cu^+ . Восстановление Cu^{2+} до металлической меди можно провести сразу:



и в две последовательные стадии:



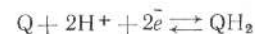
В равновесных условиях $\Delta G_1^0 = \Delta G_2^0 + \Delta G_3^0$, а потому

$$2E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = E_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 + E_{Cu^+/Cu}^0.$$

Стандартные потенциалы (см. табл. 11) находятся в полном согласии с правилом Лютера: $2 \cdot 0,337 = 0,153 + 0,521$. Аналогичным образом можно установить связь стандартных потенциалов для железного электрода и ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} :

$$3E_{Fe^{3+}/Fe}^0 = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 2E_{Fe^{2+}/Fe}^0.$$

Иногда в электродном процессе участвуют ионы водорода. В таких системах окислительно-восстановительный электрод может служить индикатором pH раствора. Характерный пример — хингидронный электрод, в котором происходит реакция

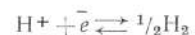


где Q — хинон; QH_2 — гидрохинон. При растворении хингидрона образуется эквимолекулярная смесь хинона и гидрохинона, а потому $a_Q \approx a_{QH_2}$ и уравнение Нернста для хингидронного электрода принимает вид

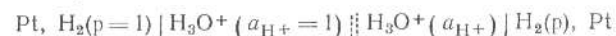
$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q a_{H^+}^2}{a_{QH_2}} \approx E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E^0 - 0,059 \text{pH}.$$

Линейная зависимость между E и pH позволяет рассчитывать pH раствора по измеренному потенциалу хингидронного электрода.

Среди окислительно-восстановительных электродов выделяют газовые электроды. Газовый электрод состоит из инертного металла (часто платины или платинированной платины), к которому подводится электрохимически активный газ. Молекулы газа адсорбируются на поверхности металла, распадаясь при этом на атомы, а адсорбированные атомы участвуют уже непосредственно в электродном процессе. Поскольку между молекулами газовой фазы и адсорбированными атомами устанавливается равновесие, то при записи электродного равновесия промежуточное адсорбционное состояние часто опускают. Примером газового электрода, обратимого по катиону, является водородный электрод, на поверхности которого устанавливается равновесие:



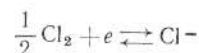
Потенциал водородного электрода (рис. 39) — это э. д. с. цепи:



Если в правой части цепи положить $a_{H^+} = 1$ и $p_{H_2} = 1$, то цепь окажется полностью симметричной и ее э. д. с. должна равняться нулю. Поэтому стандартный потенциал водородного электрода равен нулю. Следовательно,

$$E = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2}.$$

Примером газового электрода, обратимого по аниону, может служить хлорный электрод. На поверхности хлорного электрода устанавливается равновесие



а уравнение Нернста для его потенциала принимает вид

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln p_{\text{Cl}_2} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Электрохимические цепи обычно классифицируют по двум признакам: 1) по источнику электрической энергии в цепи; 2) по наличию или отсутствию в цепи границы двух различных растворов: соответственно цепи с переносом и без переноса.

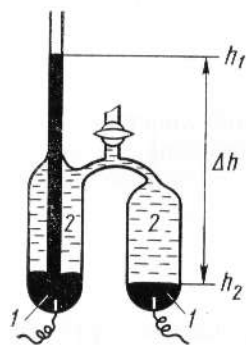
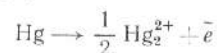
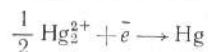


Рис. 40. Схема гравитационной электрохимической цепи:
1 — ртуть; 2 — раствор соли ртути

В физических цепях источником электрической энергии служит различие в физическом состоянии двух одинаковых по своему химическому составу электродов. Эти электроды погружены в один и тот же раствор и при работе цепи электрод, находящийся в менее устойчивом состоянии, переходит в более устойчивое состояние. Физические цепи — это цепи без переноса. Разновидностью физических цепей являются *аллотропические цепи*, в которых менее устойчивое состояние одного электрода обусловлено тем, что он изготовлен из метастабильной модификации данного металла. Другая разновидность физических цепей — это *гравитационные цепи*. Такие цепи были впервые реализованы русским электрохимиком Р. А. Колли (1875). Гравитационная цепь из двух ртутных электродов в растворе $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ представлена на рис. 40. Левый электрод с более высоким уровнем ртути обладает большим запасом потенциальной энергии по сравнению с правым электродом. Этот избыток потенциальной энергии в расчете на 1 г-экв металлической ртути составляет $M_{\text{Hg}}g\Delta h/1000$, где M_{Hg} — молекулярная масса ртути; g — ускорение силы тяжести; Δh — разность уровней ртути (рис. 40). При работе цепи на левом электроде происходит растворение ртути



а на правом, наоборот, разряд ионов Hg_2^{2+} :



В результате этих двух электродных процессов происходит перенос металлической ртути из левой части в правую, который направлен на выравнивание уровней ртути. При этом перенос 1 г-экв ртути соответ-

ствует прохождению через систему 1 фарадея и электрической работе EF . Поскольку источником этой энергии является потенциальная энергия $M_{\text{Hg}}g\Delta h/1000$, то э. д. с. гравитационной цепи равна

$$E = M_{\text{Hg}}g \Delta h / 1000F. \quad (\text{VI.34})$$

Полагая $\Delta h = 1$ м, получаем

$$E = \frac{200,6 \cdot 9,81 \cdot 1}{10^3 \cdot 9,65 \cdot 10^4} \approx 2,04 \cdot 10^{-5} \text{ В} = 20,4 \text{ мкВ.}$$

Эксперимент подтверждает этот результат. Из-за столь малых величин E гравитационные цепи не имеют практического значения. Они представляют интерес как пример, иллюстрирующий законы превращения энергии.

В концентрационных цепях оба электрода идентичны как по физическому состоянию, так и по химической природе участников окислительно-восстановительных процессов; они отличаются только концентрацией компонентов Ох или Red. Источником электрической энергии является разность свободных энергий Гиббса, обусловленная различными активностями одних и тех же химических компонентов. Концентрационные цепи можно приготовить из амальгам разных концентраций в одном и том же растворе; из одинаковых электродов 1, 2 или 3-го рода, находящихся в растворах разной концентрации; из одинаковых газовых электродов, работающих при разных давлениях газов.

Различают концентрационные цепи без переноса, т. е. без границы двух растворов, и с переносом, когда такая граница имеется в цепи. Цепи, построенные из двух амальгамных электродов с разной концентрацией амальгам или из двух газовых электродов с разным давлением газа, содержат всего один раствор, а потому представляют собой цепи без переноса. В этих цепях на электроде с большей концентрацией амальгамы или с большим давлением газа происходит ионизация атомов амальгамы или газа, а на электроде с меньшей концентрацией амальгамы (с меньшим давлением газа) идут обратные процессы образования амальгамы или газа. Таким образом, в результате работы концентрационной цепи происходит выравнивание активностей компонентов на обоих электродах. В качестве примера рассмотрим следующую амальгамную цепь:



На обеих границах раздела металл — раствор идут процессы



Условие равновесия на левом электроде

$$\bar{\mu}_{\text{Zn}^{2+}}^p + 2\bar{\mu}_e^{\text{Am}_1} = \mu_{\text{Zn}(\text{Hg})}^{\text{Am}_1} \quad \text{или}$$

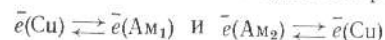
$$\mu_{\text{Zn}^{2+}}^0 + RT \ln a_{\text{Zn}^{2+}} + 2F\varphi^p + 2\mu_e^{\text{Am}_1} - 2F\varphi^{\text{Am}_1} = \mu_{\text{Zn}(\text{Hg})}^0 + RT \ln a_1, \quad \text{откуда}$$

$$\Delta_{\text{Am}_1}^p \varphi = \varphi^p - \varphi^{\text{Am}_1} = \frac{1}{2F} \left[\mu_{\text{Zn}(\text{Hg})}^0 + RT \ln a_1 - \mu_{\text{Zn}^{2+}}^0 - RT \ln a_{\text{Zn}^{2+}} - 2\mu_e^{\text{Am}_1} \right].$$

Из аналогичного равновесия на правом электроде получаем

$$\Delta_p^{AM_2} \varphi = \frac{1}{2F} [-\mu_{Zn(Hg)}^0 - RT \ln a_2 + \mu_{Zn^{2+}}^0 + RT \ln a_{Zn^{2+}} + 2\mu_e^{AM_2}].$$

На границах меди с амальгамами наблюдаются равновесия



Из условий равновесий $\bar{\mu}_e^{Cu} = \bar{\mu}_e^{AM_1}$ и $\bar{\mu}_e^{Cu} = \bar{\mu}_e^{AM_2}$ легко получить выражения для гальвани-потенциалов на этих двух границах:

$$\Delta_{Cu}^{AM_1} \varphi = \frac{1}{F} (\mu_e^{AM_1} - \mu_e^{Cu}) \quad \text{и} \quad \Delta_{AM_2}^{Cu} \varphi = \frac{1}{F} (\mu_e^{Cu} - \mu_e^{AM_2}).$$

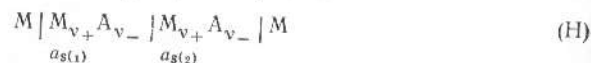
Так как изменение состава амальгамы приводит к изменению химического потенциала электрона (т. е. $\mu_e^{AM_1} \neq \mu_e^{AM_2}$), то $\Delta_{Cu}^{AM_1} \varphi \neq \Delta_{Cu}^{AM_2} \varphi$. Суммируя все гальвани-потенциалы в рассматриваемой цепи, получаем для э. д. с. следующее простое выражение:

$$E = \Delta_{Cu}^{AM_1} \varphi + \Delta_{AM_1}^p \varphi + \Delta_p^{AM_2} \varphi + \Delta_{AM_2}^{Cu} \varphi = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2}.$$

Этот же результат можно получить проще, если воспользоваться формулой (VI.32) для потенциала двух амальгамных электродов, включенных друг против друга:

$$E = -E_1 + E_2 = -\left(E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_1}\right) + \left(E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_2}\right) = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2}.$$

Рассмотрим теперь концентрационные цепи, которые содержат два раствора одинакового состава, но различной концентрации. Цепь с переносом можно построить следующим образом:



где оба электрода 1-го рода обратимы по катионам M^{z+} . Из условия равновесия на левой границе

$$\bar{\mu}_+^M = \bar{\mu}_+^{p1} \quad \text{или} \quad \mu_+^M + z_+ F \varphi^M = \mu_+^{(p)} + RT \ln a_{+(1)} + z_+ F \varphi^{p1}$$

получаем для гальвани-потенциала $\Delta_{M}^{p1} \varphi$:

$$\Delta_M^{p1} \varphi = \varphi^{p1} - \varphi^M = \frac{1}{z_+ F} [\mu_+^M - \mu_+^{(p)} - RT \ln a_{+(1)}]. \quad (VI.35)$$

Аналогичным образом для гальвани-потенциала на правой границе имеем

$$\Delta_{p2}^M \varphi = \frac{1}{z_+ F} [-\mu_+^M + \mu_+^{(p)} + RT \ln a_{+(2)}]. \quad (VI.36)$$

Сумма этих двух гальвани-потенциалов равна

$$\Delta_M^{p1} \varphi + \Delta_{p2}^M \varphi = \frac{RT}{z_+ F} \ln \left(\frac{a_{+(2)}}{a_{+(1)}} \right). \quad (VI.37)$$

Чтобы получить разность потенциалов на концах цепи (H), к сумме гальвани-потенциалов $\Delta_M^{p1} \varphi + \Delta_{p2}^M \varphi$ нужно прибавить диффузионный потенциал на границе двух растворов $\Delta \varphi_{\text{дифф}} = \Delta_{p1}^{p2} \varphi$. Для расчета $\Delta \varphi_{\text{дифф}}$ воспользуемся общей формулой (VI.27), которая для рассматриваемой системы принимает вид

$$\Delta_{p1}^{p2} \varphi = -\frac{RT}{F} \left(\int_1^{11} \frac{t_+}{z_+} d \ln a_+ - \int_1^{11} \frac{t_-}{|z_-|} d \ln a_- \right). \quad (VI.38)$$

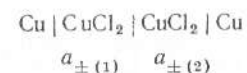
Если предположить, что концентрации двух растворов отличаются не очень сильно или оба раствора достаточно разбавлены и, следовательно, можно принять постоянство чисел переноса в переходной зоне на границе двух растворов, то из уравнения (VI.38) находим

$$\Delta_{p1}^{p2} \varphi = \frac{RT}{F} \left[-\frac{t_+}{z_+} \ln \left(\frac{a_{+(2)}}{a_{+(1)}} \right) + \frac{t_-}{|z_-|} \ln \left(\frac{a_{-(2)}}{a_{-(1)}} \right) \right]. \quad (VI.39)$$

Складывая уравнения (VI.37) и (VI.39) и заменяя при этом $z_+ = n/v_+$ и $|z_-| = n/v_-$, где $n = z_+ v_+ = |z_-| v_-$, получаем для разности потенциалов на концах цепи (H)

$$E = \Delta_M^{p1} \varphi + \Delta_{p1}^{p2} \varphi + \Delta_{p2}^M \varphi = \frac{RT}{nF} \left[(1-t_+) v_+ \ln \left(\frac{a_{+(2)}}{a_{+(1)}} \right) + t_- v_- \ln \left(\frac{a_{-(2)}}{a_{-(1)}} \right) \right] = t_- \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{s2}}{a_{s1}} = t_- \frac{vRT}{nF} \ln \frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}}, \quad (VI.40)$$

где $a_s = a_+^{v_+} a_-^{v_-}$ — активность соли; $a_{\pm} = \sqrt[|v|]{a_s}$ — средняя активность. В качестве примера цепи (H) можно привести цепь



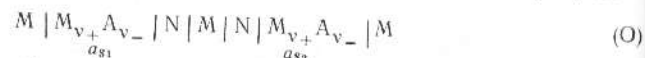
для которой $v=3$; $n=2$, а потому согласно формуле (VI.40)

$$E = t_- \frac{3RT}{2F} \ln \frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}}.$$

При работе цепи (H), когда $a_{s2} > a_{s1}$, $E > 0$, следовательно, на правом электроде идет катодный процесс выделения металла. Если через цепь прошел 1 фарадей электричества, то за счет электролиза из правого раствора будет удален 1 г-экв катионов. Но через границу двух растворов в правую часть цепи перейдет t_+ г-экв катионов, так что суммарная убыль катионов из правого раствора составит $1-t_+ = t_-$ г-экв. Одновременно из правого раствора в левый перейдет t_- г-экв анионов. Таким образом, прохождение через цепь 1 фарадея сопровождается убылью t_- г-экв соли из правого раствора. Аналогичный анализ процессов в левой части цепи показывает, что при прохождении через цепь 1 фарадея здесь возникает t_- г-экв соли. Следовательно, работа концентрационной цепи с переносом сопровождается выравниванием концентраций в обоих растворах. Данный вывод оказывается справедли-

вым и при условии $a_{s2} < a_{s1}$, но при этом все процессы в цепи (Н) протекают в обратном направлении.

Если в растворе соли $M_{v+}A_{v-}$ может работать не только электрод 1-го рода, обратимый по катионам, но и электрод 2-го рода, обратимый по анионам, то можно построить концентрационную цепь без переноса, содержащую два раствора соли $M_{v+}A_{v-}$ различной концентрации:



Здесь N — электрод 2-го рода, обратимый по анионам A^{z-} , т. е. труднорастворимая соль с анионом A^{z-} и соответствующий металл.

Цепь (O), по существу, представляет собой последовательное соединение двух противоположно направленных цепей без переноса



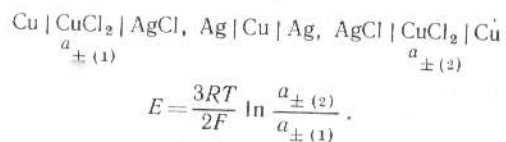
которые отличаются только концентрацией раствора. Э. д. с. цепи (П) легко получить, если воспользоваться общими формулами (VI.32) и (VI.33) для потенциалов электродов 1-го и 2-го рода (соответственно E_I и E_{II}):

$$\begin{aligned} E &= E_{II} - E_I = \left(E_{II}^0 - \frac{RT}{|z_-|F} \ln a_- \right) - \left(E_I^0 + \frac{RT}{z_+F} \ln a_+ \right) = \\ &= E^0 - \frac{RT}{F} \left(\frac{v_-}{n} \ln a_- + \frac{v_+}{n} \ln a_+ \right) = \\ &= E^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_s = E^0 - \frac{vRT}{nF} \ln a_{\pm} \end{aligned} \quad (VI.41)$$

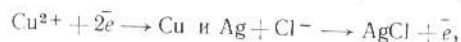
Следовательно, для разности потенциалов на концах цепи (O) получаем формулу

$$E = E_1 - E_2 = \left(E^0 - \frac{vRT}{nF} \ln a_{\pm(1)} \right) - \left(E^0 - \frac{vRT}{nF} \ln a_{\pm(2)} \right) = \frac{vRT}{nF} \ln \frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}} \quad (VI.42)$$

Например, для цепи



Если $a_{\pm(2)} > a_{\pm(1)}$, то в правой части цепи идут электродные процессы



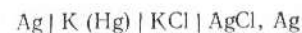
в результате которых уменьшается концентрация $CuCl_2$ в правом растворе. В левой части цепи идут обратные процессы, приводящие к увеличению концентрации $CuCl_2$ в левом растворе. Таким образом, общим результатом работы концентрационной цепи типа (O) также является выравнивание концентрации двух растворов. Во всех разновидностях концентрационных цепей величина э. д. с. (B) оказывается

при $T=298$ К порядка

$$\frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} = 0,059 \lg \frac{a_2}{a_1}.$$

В химических цепях источником электрической энергии является свободная энергия химической реакции, протекающей в электрохимической системе. Уже рассмотренная цепь типа (П) обобщает свойства химических цепей без переноса. Один из электродов таких цепей должен быть обратимым по катиону, а другой — по аниону. Следующие примеры иллюстрируют различные комбинации электродов при построении таких цепей:

амальгамный электрод — электрод 2-го рода:



газовый электрод — электрод 2-го рода:



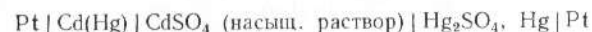
газовый электрод, обратимый по катионам — газовый электрод, обратимый по анионам:



электрод 1-го рода — газовый электрод:



Среди различных химических цепей без переноса большое значение имеет цепь



лежащая в основе стандартного элемента Вестона. Э. д. с. этого элемента отличается большой стабильностью и малым температурным коэффициентом, а потому он используется в качестве стандарта при потенциометрических измерениях. Э. д. с. (B) элемента Вестона равна $E = 1,0183 - 4 \cdot 10^{-5}(t^\circ - 20)$.

Однако подавляющее большинство химических цепей — это цепи с переносом, в которых имеется или непосредственное соединение двух растворов, или их соединение через солевой мостик. Комбинируя различные окислительно-восстановительные полуреакции, можно построить очень большое число химических цепей. Разность соответствующих стандартных потенциалов позволяет в первом приближении оценить э. д. с. этих цепей. Точное значение разности потенциалов на концах химической цепи с переносом рассчитать не удастся, во-первых, из-за невозможности точного определения диффузионного потенциала и, во-вторых, из-за неизбежной замены активностей отдельных ионов в формуле Нернста средними активностями или просто концентрациями этих ионов. В качестве примера химической цепи с переносом можно привести цепь элемента Даниэля — Якоби:



Разность потенциалов на концах этой цепи равна

$$E = \left(E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} \right) - \left(E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \right) + \Delta\varphi_{\text{дифф.}}$$

При 25°C $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337$ В; $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763$ В и, если растворы CuSO_4 и ZnSO_4 имеют одинаковую концентрацию c , то формула Гендерсона (VI.28) дает для диффузионного потенциала выражение

$$\Delta\varphi_{\text{дифф.}} \approx \frac{RT}{F} \ln \frac{\Lambda_{\text{ZnSO}_4}^0}{\Lambda_{\text{CuSO}_4}^0} \approx 0,059 \lg \frac{133,5}{134} \approx -9,5 \cdot 10^{-5} \text{В},$$

где Λ^0 — предельная эквивалентная электропроводность. Таким образом, при 25°C и при $c_{\text{ZnSO}_4} = c_{\text{CuSO}_4}$, разность потенциалов на концах элемента Даниэля — Якоби приближенно равна

$$E \approx 1,100 + 0,029 \lg \frac{f_{\pm}(\text{CuSO}_4)}{f_{\pm}(\text{ZnSO}_4)} - 0,0001 \approx 1,10 \text{ В.}$$

5. МЕТОД Э. Д. С. ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ, ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСА, ПРОИЗВЕДЕНИЙ РАСТВОРИМОСТИ И КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ ИОННЫХ РЕАКЦИЙ

Для наиболее точного определения коэффициентов активности методом э. д. с. используются химические цепи без переноса типа (П). Как следует из уравнения (VI.41), э. д. с. такой цепи можно представить в виде

$$E = E^0 - \frac{vRT}{nF} \ln(Lm) - \frac{vRT}{nF} \ln \gamma_{\pm}, \quad (\text{VI.43})$$

где $L = \sqrt{v_+^+ v_-^-}$; m — моляльность раствора соли $M_{v_+} A_{v_-}$. Уравнение (VI.43) при заданном значении m содержит две неизвестные величины: E^0 и γ_{\pm} . Поэтому строят график зависимости

$$\left[E + \frac{vRT}{nF} \ln(Lm) \right] = E^0 - \frac{vRT}{nF} \ln \gamma_{\pm}$$

от \sqrt{m} . При малых концентрациях соли $M_{v_+} A_{v_-}$ зависимость $\lg \gamma_{\pm}$ от \sqrt{m} прямолинейна, так как, согласно предельному закону Дебая — Гюккеля,

$$\lg \gamma_{\pm} \cong \lg f_{\pm}^{(N)} = -|z_+ z_-| h \sqrt{J} \cong -|z_+ z_-| h \sqrt{\frac{v\rho_0}{2} |z_+ z_-| m}, \quad (\text{VI.44})$$

где ρ_0 — плотность растворителя. Экстраполяция прямолинейного участка зависимости $\left[E + \frac{vRT}{nF} \ln(Lm) \right]$ от \sqrt{m} к $m=0$ отсекает на оси ординат величину E^0 , поскольку при $m=0$ $\gamma_{\pm}=1$ и $\ln \gamma_{\pm}=0$. На рис. 41 представлено определение стандартного потенциала на примере цепи $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{HCl} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg} | \text{Pt}$

Если измерения э. д. с. выполнены с очень высокой точностью, то имеет смысл проводить экстраполяцию в координатах

$$E' = \left[E + \frac{vRT}{nF} \ln(Lm) - \frac{vRT}{nF} 2,3|z_+ z_-| h \sqrt{\frac{v\rho_0}{2} |z_+ z_-| m} \right] \text{ от } m$$

или

$$E'' = \left[E - \frac{vRT}{nF} \ln(Lm) - \frac{vRT}{nF} \frac{2,3|z_+ z_-| h \sqrt{\frac{v\rho_0}{2} |z_+ z_-| m}}{1 + Ba \sqrt{\frac{v\rho_0}{2} |z_+ z_-| m}} \right] \text{ от } m$$

Как видно из рис. 42, эти зависимости линейны в широком интервале концентраций, что является следствием третьего приближения теории Дебая — Гюккеля [см. уравнение (III.57)]. Но более существенно то,

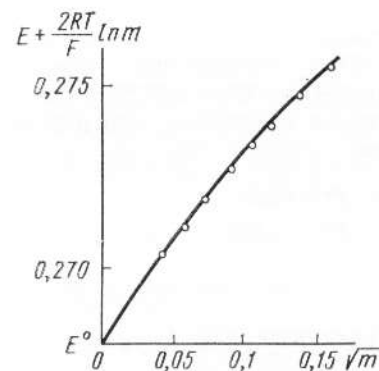


Рис. 41. Графический метод определения стандартного потенциала хлор-серебряного электрода по измерениям э. д. с.

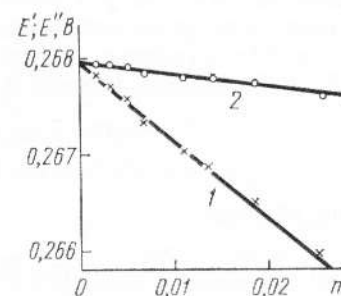


Рис. 42. Уточненный графический метод определения стандартного потенциала хлор-серебряного электрода по измерениям э. д. с.:

1 — с учетом 3-го приближения теории Дебая — Гюккеля; 2 — с одновременным учетом 2-го и 3-го приближений теории Дебая — Гюккеля

что во всем интервале концентраций (до $m=0,03$) величина E'' изменяется всего на 0,3 мВ. Таким образом, экстраполяцией в координатах $E''-m$ удается определить стандартный потенциал с точностью до 0,01 мВ. После нахождения E^0 средние коэффициенты активности для любой концентрации m можно рассчитать по уравнению (VI.43).

Для определения чисел переноса используют разность потенциалов на концах концентрационной цепи с переносом типа (Н). Если известны коэффициенты активности (a , следовательно, и значения a_{\pm}) в исследуемых растворах, то число переноса аниона t_- можно рассчитать по уравнению (VI.40). При этом концентрации двух растворов m_1 и m_2 не должны сильно отличаться друг от друга; тогда найденные числа переноса t_- и $t_+ = 1 - t_-$ будут соответствовать средней концентрации

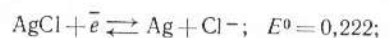
$m = \sqrt{m_1 m_2}$. При определении чисел переноса методом э. д. с. можно избежать необходимости заранее знать коэффициенты активности в исследуемых растворах. В этом случае для двух заданных и не сильно отличающихся концентраций исследуемого раствора проводят измерения разности потенциалов в цепях (Н) и (О). Как следует из уравнений (VI.40) и (VI.42),

$$E_H/E_O = t_{-} \quad (VI.45)$$

Знание стандартных потенциалов позволяет легко рассчитывать произведение растворимости труднорастворимой соли или оксида. Как следует из уравнения (VI.33), для потенциала электрода 2-го рода произведение растворимости соли $M_{v+}A_{v-}$ можно рассчитать по формуле

$$L_{M_{v+}A_{v-}} = a_{+}^{v+} a_{-}^{v-} = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E^0 - E^{0'}) \right], \quad (VI.46)$$

где E^0 — стандартный потенциал электрода 2-го рода, на котором идет процесс $M_{v+}A_{v-} + n\bar{e} \rightleftharpoons v_+ M + v_- A^{z-}$; $E^{0'}$ — стандартный потенциал электрода 1-го рода, отвечающий равновесию $M^{z+} + z_+ \bar{e} \rightleftharpoons M$, где ион металла M^{z+} находится в той же степени окисления, что и в соли $M_{v+}A_{v-}$. Обращаясь к табл. II, имеем



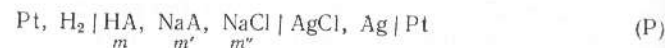
Таким образом,

$$\lg L_{\text{AgCl}} = \frac{0,222 - 0,799}{0,0592} = -9,75 = \bar{10},25 \text{ и, следовательно, } L_{\text{AgCl}} \approx 1,8 \cdot 10^{-10}.$$

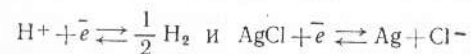
Рассмотрим метод э. д. с. для определения констант равновесия ионных реакций на примере константы диссоциации слабой кислоты НА:

$$K_d = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{НА}}} \quad (VI.47)$$

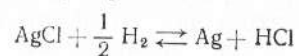
Для нахождения K_d собирают следующую электрохимическую цепь без переноса:



где NaA — растворимая и полностью диссоциирующая соль кислоты НА. На электродах в цепи (P) протекают следующие обратимые процессы:



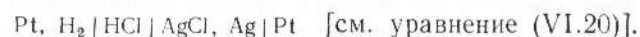
что в сумме дает химическую реакцию



Следовательно, э. д. с. цепи (P) равна

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}), \quad (VI.48)$$

где стандартная э. д. с. E^0 та же самая, что и в цепи



Исключая из уравнений (VI.47) и (VI.48) величину a_{H^+} , получаем

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \left(K_d \frac{a_{\text{НА}} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{A}^-}} \right) = E^0 - \frac{RT}{F} \ln K_d - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{m_{\text{НА}} m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{A}^-}} \right) - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\gamma_{\text{НА}} \gamma_{\text{Cl}^-}}{\gamma_{\text{A}^-}} \right), \quad (VI.49)$$

где

$$m_{\text{A}^-} = m' + m_{\text{H}^+}; \quad m_{\text{НА}} = m - m_{\text{H}^+}; \quad m_{\text{Cl}^-} = m''. \quad (VI.49a)$$

В первом приближении для слабой кислоты НА $m_{\text{H}^+} \ll m$ и $m_{\text{H}^+} \ll m'$, а потому $m_{\text{A}^-} \approx m'$ и $m_{\text{НА}} \approx m$. Таким образом, из уравнения (VI.49) следует

$$f(J) = E - E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{m m''}{m'} \right) = - \frac{RT}{F} \ln K_d - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\gamma_{\text{НА}} \gamma_{\text{Cl}^-}}{\gamma_{\text{A}^-}} \right). \quad (VI.50)$$

Экстраполяция функции $f(J)$ к общей ионной силе раствора $J=0$ дает $-\frac{RT}{F} \ln K_d$, так как при $J=0$ $\gamma_{\text{НА}} = \gamma_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{A}^-} = 1$ и последний член

уравнения (VI.50) обращается в нуль. В следующем приближении после нахождения K_d оценивают концентрацию ионов водорода, пользуясь приближенной формулой

$$m_{\text{H}^+} \approx K_d \frac{m}{m'}.$$

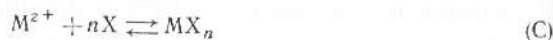
Затем рассчитывают величины m_{A^-} и $m_{\text{НА}}$ по соотношениям (VI.49a), подставляют их в уравнение (VI.49) и повторяют определение K_d методом экстраполяции функции

$$f'(J) = E - E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{(m - m_{\text{H}^+}) m''}{(m' + m_{\text{H}^+})} \right] \text{ к } J=0.$$

Чем меньше константа диссоциации K_d , тем меньшее число приближений приводит к окончательному результату.

Аналогичным образом можно определить константы устойчивости растворимых комплексов. При этом обычно используют цепи без переноса и электроды, обратимые относительно катиона, входящего в комплекс в качестве центрального атома; а также электроды, обратимые относительно лиганда или ионов водорода (для процессов типа $M^{z+} + i\text{NHX} \rightleftharpoons \text{MX}_i + i\text{H}^+$). Определение констант устойчивости существенно упрощается, если в раствор добавлен избыток фонового электролита

(метод постоянной ионной среды). Он создает буферность по отношению к ион-ионному взаимодействию, в результате чего коэффициенты активности компонентов реакции комплексообразования оказываются практически постоянными. При использовании метода постоянной ионной среды необходимо указывать природу и концентрацию электролита, на фоне которого исследуется процесс комплексообразования. Предположим, что реакция комплексообразования протекает по уравнению



а следовательно, концентрационная константа равновесия равна $K_n = [MX_n]/[M^{z+}][X]^n$. Цель без переноса из амальгамного электрода M (Hg), обратимого по ионам M^{z+} , и какого-либо электрода сравнения в растворе с избытком фона имеет э. д. с.

$$E = E_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[M^{z+}]}{[M]} \quad (VI.51)$$

Обозначим исходную концентрацию ионов M^{z+} в растворе через $c_{M^{z+}}$, а исходную концентрацию ионов X — через c_X . Тогда

$$[MX_n] = c_{M^{z+}} - [M^{z+}] \text{ и } [X] = c_X - nc_{M^{z+}}, \text{ а } [M^{z+}] = \frac{c_{M^{z+}}}{1 + K_n [X]^n}.$$

Если концентрация X высока и константа устойчивости K_n достаточно велика, так что $K_n [X]^n \gg 1$ и $c_{M^{z+}} = [MX_n]$, то из уравнения (VI.51) получим

$$E = E_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{M^{z+}}}{[M]} - \frac{RT}{zF} \ln K_n - \frac{nRT}{zF} \ln (c_X - nc_{M^{z+}}). \quad (VI.52)$$

Таким образом, зная $E_{M^{z+}/M}^0$, можно из зависимости E от $\ln (c_X - nc_{M^{z+}})$ определить константу устойчивости K_n .

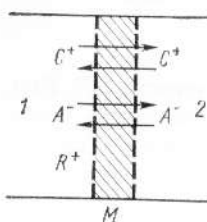


Рис. 43. Граница двух растворов $CA+RA$ (1) и CA (2), разделенных полупроницаемой мембраной M

На основе измерения э. д. с. разработаны способы определения ступенчатых констант устойчивости при ступенчатом комплексообразовании (И. Леден, Л. Силлен).

6. МЕМБРАННОЕ РАВНОВЕСИЕ И МЕМБРАННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Большой практический и теоретический интерес вызывают электрохимические цепи, в которых растворы электролитов разделены мембраной, проницаемой не для всех присутствующих в растворах ионов. Основы термодинамики явлений, возникающих при наличии в системах полупроницаемых мембран, были заложены Дж. Гиббсом, а подробное изучение мембранных равновесий и разностей потенциалов на мембранах впервые выполнил Ф. Доннан. Рассмотрим границу двух растворов: $CA+RA$ и CA (рис. 43), причем ион R^+ — органический ка-

тион, который вследствие своего большого размера не может проникать через разделяющую растворы мембрану. Ионы C^+ и A^- вместе со своими сольватными оболочками, а также молекулы растворителя диффундируют через мембрану до тех пор, пока не установится электрохимическое равновесие. Из условия электронейтральности растворов следует:

$$\begin{aligned} c_+^{(1)} + c_R^{(1)} &= c_+^{(2)}, \\ c_+^{(2)} &= c_-^{(2)} = c, \end{aligned} \quad (VI.53)$$

где c_+ , c_- и c_R — концентрации ионов; верхние индексы обозначают фазы, к которым относятся концентрации; c — равновесная концентрация электролита в фазе 2. Таким образом, при равновесии в растворе 1 $c_+^{(1)} > c_+^{(2)}$ и $c_-^{(1)} \neq c_-^{(2)}$. Выполнение этих условий означает, что при равновесии $c_+^{(1)} > c_+^{(2)}$, а $c_-^{(1)} < c_-^{(2)}$. Разница в концентрациях приводит к возникновению разности потенциалов между фазами 1 и 2, которая называется мембранной или доннановой разностью потенциалов.

Мембранную разность потенциалов можно зафиксировать, если построить цепь с двумя одинаковыми электродами сравнения и элиминированными диффузионными потенциалами на границах растворов электродов сравнения с растворами 1 и 2:



Чтобы вывести уравнение для мембранного потенциала, запишем условие электрохимического равновесия для границы растворов 1 и 2:

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_+^{p1} &= \bar{\mu}_+^{p2}, \\ \bar{\mu}_-^{(p1)} &= \bar{\mu}_-^{p2}, \end{aligned} \quad (VI.54)$$

где $\bar{\mu}_+$ и $\bar{\mu}_-$ — электрохимические потенциалы ионов C^+ и A^- . Используя выражение (VI.5) для электрохимического потенциала, вместо (VI.54) получим

$$\mu_+^{p1} + F\varphi^{p1} = \mu_+^{p2} + F\varphi^{p2}, \quad (VI.55)$$

$$\mu_-^{p1} - F\varphi^{p1} = \mu_-^{p2} - F\varphi^{p2}, \quad (VI.56)$$

где φ^{p1} и φ^{p2} — внутренние потенциалы фаз 1 и 2. Складывая уравнения (VI.55) и (VI.56), находим

$$\mu_+^{p1} + \mu_-^{p1} = \mu_+^{p2} + \mu_-^{p2}. \quad (VI.57)$$

Так как стандартный химический потенциал каждого сорта ионов в обеих фазах одинаков, то из уравнения (VI.57) вытекает следующее условие доннанового равновесия:

$$a_+^{(1)} a_-^{(1)} = a_+^{(2)} a_-^{(2)}, \quad (VI.58)$$

или

$$a_+^{(1)}/a_+^{(2)} = a_-^{(2)}/a_-^{(1)}, \quad (VI.59)$$

в котором a_+ и a_- — активности ионов C^+ и A^- .

Мембранную разность потенциалов E_D можно получить из уравнений (VI.55) или (VI.56), если вместо μ_+ подставить $\mu_+^0 + RT \ln a_+$ или вместо μ_- подставить $\mu_-^0 + RT \ln a_-$:

$$E_D = \varphi^{p1} - \varphi^{p2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_+^{(2)}}{a_+^{(1)}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_-^{(1)}}{a_-^{(2)}}. \quad (\text{VI.60})$$

В уравнение (VI.60) входят активности компонентов в равновесных условиях, т. е. при установившемся доннановом равновесии.

Величины $a_+^{(1)}$ и $a_+^{(2)}$ или $a_-^{(1)}$ и $a_-^{(2)}$ можно определить, используя уравнение (VI.59) и условия электронейтральности (VI.53). Расчет упрощается, если растворы разбавлены настолько, что можно пользоваться концентрациями вместо активностей и переписать уравнение (VI.59) в виде

$$c_+^{(1)}/c_+^{(2)} = c_-^{(2)}/c_-^{(1)}. \quad (\text{VI.61})$$

Из уравнений (VI.61) и (VI.53) следует

$$c_-^{(1)} = c_-^2/c_-^{(1)} + c_R, \quad (\text{VI.62})$$

откуда

$$c_-^{(1)} = \frac{c_R + \sqrt{c_R^2 + 4c_-^2}}{2}. \quad (\text{VI.63})$$

Индекс «1» у c_R опущен, поскольку ионы R^+ присутствуют только в растворе 1. Подставляя в уравнение (VI.60) $c_-^{(1)}$ вместо $a_-^{(1)}$ и c_- вместо $a_-^{(2)}$, имеем

$$E_D = \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{c_R}{2c_-} + \sqrt{\left(\frac{c_R}{2c_-}\right)^2 + 1} \right]. \quad (\text{VI.64})$$

Если $c_R \gg c_-$, то уравнение (VI.64) упрощается:

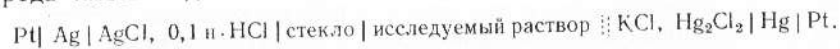
$$E_D \approx \frac{RT}{F} \ln \frac{c_R}{c_-}. \quad (\text{VI.65})$$

7. ИОНСЕЛЕКТИВНЫЕ И ФЕРМЕНТНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

В качестве мембран в электрохимических цепях используются разнообразные материалы. Рассмотрим вначале некоторые свойства стеклянных мембран.

Между стеклянной стенкой и водным раствором возникает разность потенциалов, которая является функцией концентрации ионов водорода в растворе. Ф. Габер и З. Клеменсевич, изучив это свойство стеклянной мембраны, сконструировали стеклянный электрод (рис. 44), который широко применяется для определения pH растворов. Стеклянная трубка оканчивается тонкостенным стеклянным шариком. Внутри шарика залит стандартный раствор с определенным значением pH, а в раствор погружен металлический электрод. Часто применяют 0,1 н. раствор соляной кислоты и серебряный электрод, покрытый слоем хлорида серебра.

Стеклянный электрод опускают в исследуемый раствор, pH которого требуется определить, и измеряют потенциал этого электрода относительно каломельного электрода сравнения. Общая схема электрохимической цепи для определения pH при помощи стеклянного электрода имеет вид

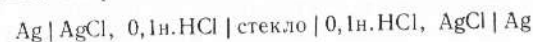


Поскольку сопротивление стеклянной мембраны велико, для измерения разности потенциалов рассматриваемой цепи необходимо применять специальные приборы: электрометр или катодный вольтметр постоянного тока с высокоомным входом.

При не слишком больших pH разность потенциалов цепи со стеклянным электродом равна

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ас}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}, \quad (\text{VI.66})$$

где a_1 — активность ионов водорода во внутреннем растворе; a_2 — активность ионов водорода в исследуемом растворе; $E_{\text{ас}}$ — потенциал асимметрии. Величина $E_{\text{ас}}$ равна разности потенциалов на концах цепи, в которой растворы с внутренней и внешней сторон стеклянного шарика одинаковы:



Потенциал асимметрии обусловлен различием в свойствах внутренней и внешней поверхностей стеклянного шарика. Величина потенциала асимметрии обычно не превышает нескольких милливольт и зависит от состава стекла и методики изготовления стеклянного шарика. Если в первом приближении не учитывать потенциал асимметрии, то видно сходство уравнения (VI.66) с уравнением для мембранного потенциала (VI.60).

Так как активность ионов водорода во внутреннем растворе сохраняется постоянной, то уравнение (VI.66) можно преобразовать к виду

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ст}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_2, \quad (\text{VI.67})$$

где $E_{\text{ст}}^0 = E_{\text{ас}} - \frac{RT}{F} \ln a_1$ — стандартный для данного стеклянного электрода потенциал, который может быть определен калибровкой электрода при помощи растворов с известными значениями pH.

Уравнение (VI.67) строго справедливо для кислых, нейтральных и слабощелочных растворов. При больших pH наблюдаются отклонения от этого уравнения, величины которых зависят от сорта стекла, природы катионов раствора и pH среды. Эти отклонения называются щелочной ошибкой стеклянного электрода. В сильнокислых средах наклон зависимости $E_{\text{ст}}$ — pH также отклоняется от предсказываемого

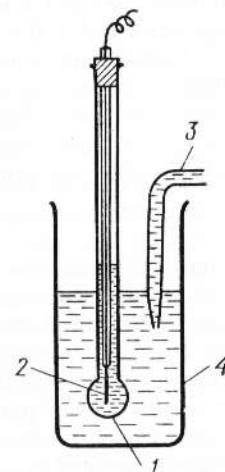
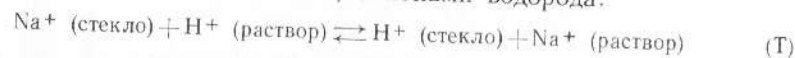


Рис. 44. Стеклянный электрод:
1 — стеклянный шарик со стандартным раствором; 2 — серебряная проволока; 3 — мостик, ведущий к стандартному электроду сравнения; 4 — сосуд с исследуемым раствором

уравнением (VI.67). Однако эта кислотная ошибка не зависит от природы анионов и катионов. Потенциал стеклянного электрода не искажается в присутствии каких-либо окислительно-восстановительных систем, в растворах солей тяжелых и благородных металлов, так называемых электродных ядов (сернистых, мышьяковистых и других соединений), органических веществ. Стеклянный электрод можно применять в окрашенных и мутных растворах, в средах, не обладающих буферностью, вблизи точки нейтрализации, причем скорость установления $E_{ст}$ достаточно велика. Стеклянные микроэлектроды позволяют определить рН в небольших объемах жидкости и очень удобны для измерения рН в биологических объектах.

Современная теория стеклянного электрода исходит из представления о том, что потенциал стеклянного электрода является мембранным потенциалом, возникающим в результате ионообменных свойств стекла. Щелочные катионы стекла, например ионы Na^+ , обмениваются с катионами раствора, в частности, с ионами водорода:



Граница стекло — раствор оказывается, таким образом, проницаемой только для катионов. Равновесие (T) устанавливается на обеих сторонах стеклянной мембраны, и в нем участвуют сравнительно небольшие по толщине поверхностные слои стекла. Проводимость пространства между этими слоями обеспечивают ионы Na^+ . Так как с внутренней стороны состав раствора сохраняется постоянным, то постоянен и соответствующий мембранный потенциал. Поэтому в дальнейшем будем рассматривать равновесие (T) только на внешней стороне мембраны.

Число мест стеклянной поверхности, на которых происходит обмен по уравнению (T), ограничено и постоянно. Поэтому предполагают, что сумма активностей ионов $Na^+(a'_{Na+})$ и $H^+(a'_{H+})$ в стекле также постоянна:

$$a'_{Na+} + a'_{H+} = a. \quad (VI.68)$$

Равновесие (T) можно охарактеризовать константой равновесия:

$$K = (a'_{H+} a_{Na+}) / (a_{H+} a'_{Na+}). \quad (VI.69)$$

Из уравнений (VI.68) и (VI.69) следует:

$$a_{H+} / a'_{H+} = (a_{Na+} + K a_{H+}) / K a. \quad (VI.70)$$

Подстановка отношения a_{H+} / a'_{H+} в уравнение (VI.60) дает

$$E_{ст} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln (K a_{H+} + a_{Na+}). \quad (VI.71)$$

Уравнение (VI.71) было получено Б. П. Никольским. Если $K a_{H+} \gg \gg a_{Na+}$, что выполняется в кислых и нейтральных средах, то

$$E_{ст} \approx \text{const}_1 + \frac{RT}{F} \ln a_{H+}. \quad (VI.72)$$

Стеклянный электрод в этих условиях селективен только по отношению к ионам водорода. При $a_{Na+} \gg K a_{H+}$ (щелочные среды)

$$E_{ст} \approx \text{const}_2 + \frac{RT}{F} \ln a_{Na+}. \quad (VI.73)$$

Стеклянный электрод функционирует как натриевый электрод, и его потенциал не зависит от рН. Уравнение для щелочной ошибки стеклянного электрода ΔE можно получить, если вычтем уравнение (VI.72) из уравнения (VI.71):

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K a_{H+} + a_{Na+}}{K a_{H+}} \right). \quad (VI.74)$$

Отсюда видно, что щелочная ошибка растет с увеличением a_{Na+} и рН раствора.

Стеклянный электрод относится к большой группе и о н с е л е к т и в н ы х э л е к т р о д о в, т. е. электродов, чувствительных к определенному иону. В кислых и нейтральных средах стеклянный электрод обладает высокой селективностью к ионам водорода, а в щелочных становится селективным к катионам щелочного металла. За счет подбора состава стекла его катионную функцию можно увеличить и создать набор катиончувствительных стеклянных электродов (Б. П. Никольский, М. М. Шульц, Дж. Эйзенман), при помощи которых определяют активность ионов Na^+ , K^+ , Ag^+ , NH_4^+ , Tl^+ , Li^+ , Cs^+ и даже органических катионов.

В настоящее время разработано большое число ионселективных электродов. В качестве мембран в этих электродах используют различные твердые и жидкие иониты, монокристаллы солей, гетерогенные (осадочные) мембраны. При изготовлении последних для придания мембранам нужной механической прочности применяют инертные связующие материалы, роль которых состоит в создании матрицы для закрепления частиц ионообменного вещества. Помимо указанных, при помощи ионселективных электродов можно определять ионы Ca^{2+} , $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$, Zn^{2+} , Pb^{2+} , La^{3+} , Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , F^- , ClO_4^- , NO_3^- и т. д.

Все ионселективные электроды основаны на принципе полупроницаемости мембран. Так, в кальциевом ионселективном электроде используется жидкая мембрана, содержащая 0,1 М раствор кальциевой соли дидецилфосфорной кислоты в диоктилфенилфосфонате. Эфиры фосфорной кислоты выбраны потому, что фосфатные и полифосфатные ионы образуют с ионами кальция прочные комплексы. Таким образом, мембрана оказывается проницаемой преимущественно для ионов Ca^{2+} . Во фторидном ионселективном электроде использована мембрана из монокристалла фторида лантана, который при комнатной температуре обладает чистой фторидной проводимостью. Особый интерес вызывают ионселективные электроды, действие которых основано на связывании катионов нейтральными макроциклическими молекулами, например молекулами антибиотиков (валиномицин) или полиэфиров. Применение ионселективных электродов не позволяет определить активности отдельных ионов, поскольку в каждом случае необходимо составлять цепь из ионселективного электрода и некоторого электрода сравнения

и определять э. д. с. этой цепи. Поэтому, например, рН раствора в действительности характеризует среднюю активность ионов соответствующей кислоты.

В последние годы благодаря использованию ферментов функции ионселективных электродов удалось существенно расширить и сделать их применимыми для быстрого клинического анализа на глюкозу, мочевины, аминокислоты и другие метаболиты. Такие электроды называются ферментными электродами или электрохимическими сенсорами. Создание электродов с указанными свойствами оказывается возможным благодаря тому, что ряд ферментов обладает высокой специфичностью, т. е. способностью катализировать превращения одного единственного вещества из многих сотен и даже тысяч веществ близкой химической природы. Если, например, фермент катализирует реакцию, в ходе которой изменяется рН среды, то рН-чувствительный электрод, покрытый пленкой геля или полимера, содержащей этот фермент, позволит провести количественное определение только того вещества, которое превращается под действием данного фермента. Из мочевины в присутствии фермента уреазы образуются ионы NH_4^+ . Если ионселективный электрод, чувствительный к ионам NH_4^+ , покрыть пленкой, содержащей уреазу, то при помощи его можно количественно определять мочевины. Ферментные электроды — один из примеров возрастающего практического использования ферментов в науке и технике.

8. БИОЛОГИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ И БИОЭЛЕКТРОХИМИЯ

Полупроницаемые мембраны и, следовательно, мембранные явления чрезвычайно распространены в живой природе. Так, клеточные или плазматические мембраны отделяют внутреннюю часть любой живой клетки от окружающей среды. Составы растворов внутри и снаружи клеток различны, а сами мембраны обладают избирательной проницаемостью. В основе транспорта веществ через мембраны лежат электрохимические закономерности. Этот пример указывает на важность электрохимического подхода к исследованию биологических объектов. Изучение электрохимических закономерностей функционирования живых систем и их моделей составляет предмет биоэлектрохимии. Это направление электрохимии интенсивно развивается в настоящее время. Один из разделов биоэлектрохимии связан с изучением мембран и их роли в биологических системах.

Строение клеточной мембраны показано на рис. 45. Мембрана состоит из липидного бислоя 1, полярные группы 2 которого обращены наружу (липиды — макромолекулы, образованные из молекул жирных кислот). На внешних поверхностях мембраны адсорбирован первичный слой 3 белковых молекул, взаимодействие которых друг с другом придает мембране механическую устойчивость и прочность. Мембраны пронизаны особыми липопротеиновыми (комплекс липидов и белков) каналами 4, при помощи которых, по-видимому, осуществляется селективный ионный транспорт. Раствор внутри клетки содержит относительно большие концентрации ионов K^+ и низкие концент-

рации Na^+ и Cl^- . Дефицит неорганических анионов, необходимый для поддержания электронейтральности, покрывают органические анионы, вероятно, анионы аминокислот. Опытами с изотопом калия обнаружена способность внутриклеточных ионов K^+ к практически полному обмену. Окружающая клетку среда обогащена ионами Na^+ .

Разность потенциалов на клеточной мембране зависит от разности концентраций ионов во внутренней части клетки и в окружающей ее среде, а также от проницаемости мембраны. Мембранные потенциалы нервных и мышечных волокон в состоянии покоя составляют 60—95 мВ. Формально мембранный потенциал подчиняется уравнению

$$E_D = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\text{K}^+})_i}{(a_{\text{K}^+})_o}, \quad (\text{VI.75})$$

где $(a_{\text{K}^+})_i$ и $(a_{\text{K}^+})_o$ — активности ионов K^+ внутри и снаружи клетки. Методом радиоактивных индикаторов установлено, что мембрана в действительности проницаема для ионов Na^+ и некоторых других ионов.

При действии раздражителя на нервное или мышечное волокно мембранный потенциал в месте раздражения нарушается. Это наруше-

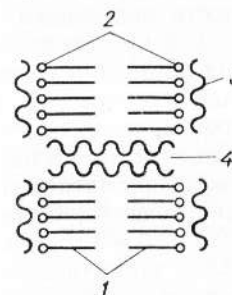


Рис. 45. Схема клеточной мембраны

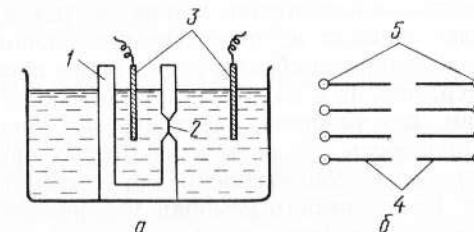


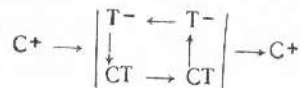
Рис. 46. Схема установки для исследования электрохимических свойств липидных бислоев (а) и структура липидного бислоя (б): 1 — тefлоновый стакан; 2 — отверстие, на котором формируется липидная мембрана; 3 — электроды; 4 — углеводородное бислое ядро; 5 — полярные группы фосфолипидных молекул

ние начинает распространяться вдоль волокна приблизительно с постоянной скоростью. В первый момент состояния возбуждения резко возрастает проницаемость мембраны для ионов Na^+ , поток которых устремляется внутрь клетки. Затем возникает ток ионов K^+ , направленный во внешнюю среду. Распространяющаяся по волокну волна называется волной потенциала действия. Схема распространения нервного импульса может быть смоделирована на основе некоторых электрохимических систем, а само явление можно феноменологически описать, если задаться электрической емкостью, сопротивлением утечки мембраны, формой нервного импульса, и рассматривать его как распространение электрического сигнала в кабеле с определенными параметрами.

Мембраны играют также важную роль в механизме освобождения и потребления энергии в живых организмах. Различные виды живых клеток получают энергию из окружающей среды в разных формах, однако накопление и использование ее происходит в виде аденозинтрифосфата (АТФ). При передаче энергии АТФ переходит в аденозиндифосфат (АДФ), который в свою очередь за счет разных видов энергии присоединяет фосфатную группу и превращается в АТФ. Процесс образования АТФ называется фосфорилированием. Этот процесс в организмах животных и человека сопряжен с процессом дыхания. Местом генерирования АТФ в животных клетках являются особые компоненты клеток — митохондрии, которые служат своеобразными «силовыми станциями», поставляющими энергию, необходимую для функционирования клеток. Митохондрия окружена двумя мембранами: внешней и внутренней. На внутренней мембране, содержащей ферментные комплексы, происходит превращение энергии химических связей в мембранный потенциал. При этом важную роль играют проницаемость и электронная проводимость мембран.

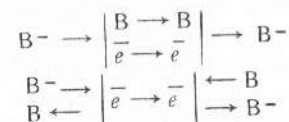
Изучение мембранных явлений на живых организмах — чрезвычайно сложная экспериментальная задача. В 1962 г. П. Мюллер и соавторы разработали методику приготовления бимолекулярных фосфолипидных мембран, что предоставило возможность модельного исследования ионного транспорта через мембраны. Для приготовления искусственной мембраны каплю экстракта мозговых липидов в углеводородах наносят на отверстие в тefлоновом стаканчике (рис. 46, а). Искусственные мембраны имеют более простое строение, чем естественные (ср. рис. 45 и 46, б), но приближаются к последним по таким параметрам, как толщина, электрическая емкость, межфазное натяжение, проницаемость для воды и некоторых органических веществ. Однако электрическое сопротивление искусственных мембран на 4—5 порядков выше. Проводимость мембран увеличивают, добавляя ионофоры: жирорастворимые кислоты (2,4-динитрофенол, дикумарол, пентахлорфенол и др.) или полипептиды (валиномицин, грамицидины А, В и С, аламетицин и др.). Мембрана, модифицированная валиномицином, имеет сопротивление порядка 10^2 Ом/см², а ее проницаемость по K^+ в ~400 раз выше, чем по Na^+ . На модифицированных моделях был изучен механизм селективной проницаемости мембран. В определенных условиях при добавлении белковых компонентов искусственная мембрана позволяет моделировать также свойство возбудимости.

Существует несколько механизмов ионного транспорта. Согласно механизму подвижных переносчиков ионофор T^- , вызывающий селективную проводимость мембраны, образует на поверхности мембраны комплекс с ионом C^+ : $C^+ + T^- \rightleftharpoons [CT]$. Этот нейтральный комплекс диффундирует к противоположной стороне мембраны и диссоциирует, так что C^+ переходит в водную фазу, а T^- под действием электрического поля возвращается обратно:



Возможен перенос иона как ordinary переносчиком, так и коллективом переносчиков (схема коллективного транспорта). Другая модель — модель эстафетного переносчика — предполагает, что переносчики неподвижны и образуют цепи, расположенные поперек мембраны, а катионы пересекают мембрану вдоль этих цепей, перескакивая от одного переносчика T^- к другому. Обе модели приводят к колоколообразной зависимости проводимости мембран на постоянном токе от концентрации ионов. Однако при малом содержании C^+ в растворе и больших концентрациях T^- в мембране проводимость ее по переменному току высокой частоты мала для эстафетного механизма и значительна при механизме подвижных переносчиков.

Предложена также модель переменной диэлектрической проницаемости, согласно которой ионофоры, растворяясь в мембране, повышают ее диэлектрическую проницаемость и тем самым увеличивают растворимость ионов в мембране, а следовательно, и ее проводимость. Перенос ионов возможен и за счет окислительно-восстановительной реакции на границе раздела липид — вода: $V \rightleftharpoons V + \bar{e}$. Эта реакция сопровождается инъекцией электронов в мембрану. Схема переноса различна в зависимости от того, растворима или нерастворима частица V в липидной фазе:



Этот механизм реализуется при изучении свойств мембран в системе иод — иодид.

Важным направлением биоэлектрохимических исследований является изучение свойств мембран с встроенными ферментными системами. Так, предприняты попытки встраивания в бислоиные фосфолипидные мембраны компонентов ферментных систем, присутствующих во внутренней мембране митохондрий (никотинамид — аденин — динуклеотид (NADH), флавиномононуклеотида и коэнзима Q_0), а также хлорофилла. На таких мембранах при наличии в водном растворе окислительно-восстановительных систем генерируется мембранный потенциал, вызванный протеканием окислительно-восстановительных реакций на границе мембрана — электролит. В определенных условиях мембраны оказываются проницаемыми для электронов или протонов. Эти опыты важны для понимания механизма превращения энергии и переноса электронов в живых организмах.

Рассмотренные примеры не исчерпывают всего многообразия современных направлений биоэлектрохимии; однако они наглядно показывают роль электрохимических явлений в элементарной природе основных биологических процессов.

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ И ЯВЛЕНИЯ АДСОРБЦИИ НА ГРАНИЦЕ ЭЛЕКТРОД—РАСТВОР

1. СВЯЗЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И АДСОРБИЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

Переход электрона из металла на находящуюся в растворе частицу или обратный процесс — переход электрона с частицы на электрод — протекает на границе фаз и зависит от того, как построена эта граница. Поэтому знание строения границы раздела между электродом и раствором имеет очень большое значение при изучении кинетики и механизма электрохимических реакций.

Рассмотрим два основных явления, связанных с образованием границы раздела фаз. Первое явление состоит в том, что вследствие энергетически неравновесного состояния частиц на поверхности и в объеме

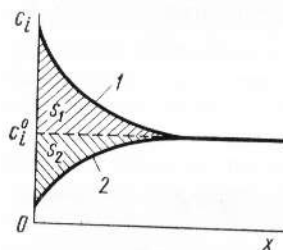


Рис. 47. Зависимость концентрации i -го компонента от расстояния до границы раздела фаз при положительной (1) и отрицательной (2) адсорбциях

раствора их равновесная концентрация изменяется по мере приближения к границе раздела фаз. Это явление получило название адсорбции. Если концентрация частиц увеличивается по мере приближения к поверхности, то адсорбция называется положительной (см. кривую 1 на рис. 47). Положительная адсорбция может быть обусловлена «выталкиванием» частиц из объема на поверхность. Так ведут себя гидрофобные органические вещества в водных растворах, которые нарушают водородные связи между молекулами воды в объеме раствора. Выигрыш в энергии за счет восстановления этих связей при переходе органических молекул на поверхность и служит причиной их «выжимания» из объема раствора. Другой возможной причиной положительной

адсорбции является притягательное взаимодействие между поверхностью электрода и частицами раствора. Это взаимодействие может быть чисто электростатическим (например, катионы притягиваются к отрицательно заряженной поверхности металла) или специфическим, обусловленным более сложными (например, ковалентными) силами взаимодействия поверхности металла с адсорбированными частицами.

Если концентрация частиц убывает по мере приближения к поверхности, то адсорбция называется отрицательной (см. кривую 2 на рис. 47). Отрицательная адсорбция может быть вызвана или втягиванием сильно сольватированных частиц с поверхности в объем раствора, или отталкиванием ионов от одноименно заряженной поверхности электрода. Первый эффект приводит к заметной отрицательной адсорбции только в концентрированных растворах (>1 моль/л), в то время как отталкивание ионов от одноименно заряженной поверхности

электрода вызывает существенную отрицательную адсорбцию и в разбавленных растворах.

Для количественного описания адсорбции на границе раздела фаз используют уравнение Гиббса

$$d\sigma = - \sum \Gamma_i d\mu_i, \quad (\text{VII.1})$$

где σ — обратимая поверхностная работа, т. е. работа, которую нужно затратить в равновесных условиях для увеличения поверхности раздела фаз на единицу площади, Дж/м² (Н/м); Γ_i — поверхностный избыток (адсорбция) i -го компонента, моль/м²; μ_i — химический потенциал i -го компонента. Величину Γ_i можно определить как количество данного компонента i , которое нужно ввести в систему (или, наоборот, вывести из системы, если $\Gamma_i < 0$) для того, чтобы при увеличении поверхности раздела на единицу состав объемных фаз остался бы без изменения.

Если система состоит из двух компонентов, например из какого-либо органического вещества и воды, то уравнение (VII.1) принимает вид

$$d\sigma = - \Gamma_{\text{орг}} d\mu_{\text{орг}} - \Gamma_{\text{в}} d\mu_{\text{в}}, \quad (\text{VII.2})$$

Из уравнения (VII.2) следует, что

$$\frac{d\sigma}{d\mu_{\text{орг}}} = - \Gamma_{\text{орг}} - \Gamma_{\text{в}} \frac{d\mu_{\text{в}}}{d\mu_{\text{орг}}} = - \left(\Gamma_{\text{орг}} - \Gamma_{\text{в}} \frac{N_{\text{орг}}}{N_{\text{в}}} \right), \quad (\text{VII.3})$$

где $N_{\text{орг}}$ и $N_{\text{в}}$ — мольные доли органического вещества и воды. Второе равенство в уравнении (VII.3) вытекает из соотношения Гиббса — Дюгема, которое для рассматриваемой двухкомпонентной системы имеет вид

$$N_{\text{орг}} d\mu_{\text{орг}} + N_{\text{в}} d\mu_{\text{в}} = 0.$$

Экспериментально можно определить только относительный поверхностный избыток

$$\Gamma_{\text{орг}}^{(b)} = \Gamma_{\text{орг}} - \Gamma_{\text{в}} \frac{N_{\text{орг}}}{N_{\text{в}}}, \quad (\text{VII.4})$$

в то время как абсолютные поверхностные избытки то и измерить невозможно*. Однако если раствор настолько разбавлен, что $N_{\text{орг}} \ll \ll N_{\text{в}}$, то, как следует из уравнения (VII.4), $\Gamma_{\text{орг}}^{(b)} \approx \Gamma_{\text{орг}}$. В этих условиях поверхностный избыток можно интерпретировать как площадь

* Математически это обусловлено тем, что соотношение (VII.3) представляет собой уравнение с двумя неизвестными $\Gamma_{\text{орг}}$ и $\Gamma_{\text{в}}$ и экспериментальной величине $d\sigma/d\mu_{\text{орг}}$ может удовлетворять бесконечно большое число сочетаний $\Gamma_{\text{орг}}$ и $\Gamma_{\text{в}}$. С физической точки зрения, неопределенность величин $\Gamma_{\text{орг}}$ и $\Gamma_{\text{в}}$ обусловлена тем, что постоянство состава объемных фаз при увеличении границы раздела на единицу можно обеспечить добавлением соответствующего количества воды. Если же воду не вводить, то количество органического вещества, необходимое для поддержания постоянства состава раствора при увеличении поверхности раздела на единицу, будет равно относительному поверхностному избытку $\Gamma_{\text{орг}}^{(b)}$.

s_1 , заштрихованную на рис. 47. В аналогичных условиях абсолютную величину отрицательной адсорбции можно интерпретировать заштрихованной площадью s_2 на рис. 47.

Следует различать понятия адсорбции Γ_i (поверхностного избытка) и поверхностной концентрации A_i , т. е. количества данного компонента i , непосредственно связанного с единицей поверхности электрода. Обе величины Γ_i и A_i имеют одинаковую размерность (моль/м²), однако поверхностная концентрация — величина всегда положительная, тогда как поверхностный избыток может быть как положительной, так и отрицательной величиной. Чтобы из опытного значения поверхностного избытка рассчитать поверхностную концентрацию, необходимо выбрать модель, описывающую распределение концентрации этого компонента в зависимости от расстояния до электрода. Обычно предполагается, что распределение ионов подчиняется формуле Больцмана

$$c_i = c_{i0} \exp\left(-\frac{z_i F \psi_x}{RT}\right), \quad (\text{VII.5})$$

где c_{i0} — концентрация i -го иона в объеме раствора; z_i — заряд i -го иона с учетом знака; ψ_x — потенциал на расстоянии x от поверхности электрода, отсчитанный от точки в глубине раствора. Для большинства органических веществ с хорошим приближением обычно принимается

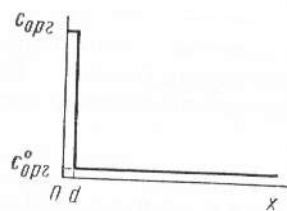


Рис. 48. Зависимость концентрации органического вещества от расстояния до границы раздела фаз при монослойной адсорбции

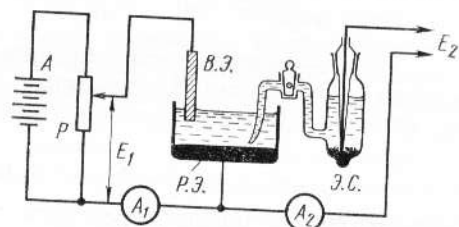


Рис. 49. Схема трехэлектродной электрохимической ячейки:

A — аккумулятор; P — делитель напряжения; E_1 — напряжение в поляризующей цепи; в. э. — вспомогательный электрод; р. э. — рабочий электрод; э. с. — электрод сравнения; E_2 — напряжение в измерительной цепи; A_1 и A_2 — миллиамперметры

ступенчатое изменение концентрации вблизи поверхности электрода (рис. 48), при котором весь поверхностный избыток локализован в пределах мономолекулярного слоя толщиной d . Как следует из рис. 48, при таком распределении величина адсорбции практически равна поверхностной концентрации: $\Gamma_{\text{орг}} \approx A_{\text{орг}}$.

Таким образом, адсорбция (поверхностный избыток) характеризует изменение состава поверхностного слоя по сравнению с некоторой идеальной системой, в которой концентрация всех компонентов остается неизменной вплоть до самой границы раздела фаз. К свойствам такой идеальной системы приближается граница раздела между электродом, на поверхности которого нет свободных зарядов ($q=0$), и разбавлен-

ным раствором электролита, ионы которого не «выжимаются» из раствора и не проявляют специфического взаимодействия с металлом электрода. Примером может служить ртутный электрод при $q=0$ в водном растворе NaF. Такие системы удобны в качестве систем сравнения для качественной и количественной характеристик адсорбционных явлений.

Электродный потенциал, при котором на поверхности электрода нет свободных зарядов ($q=0$), называется потенциалом нулевого заряда $E_{q=0}$. Понятие о потенциале нулевого заряда как о важной электрохимической характеристике электрода было введено А. Н. Фрумкинским (1927).

Явление адсорбции на границе раздела фаз тесно связано со вторым явлением — пространственным разделением зарядов и обусловленным этим изменением гальвани-потенциала. Рассмотрим связь этих явлений на примере ртутного электрода в водном растворе NaF. При помощи вспомогательного электрода и внешнего источника тока (рис. 49) можно в широких пределах изменять разность потенциалов E_1 на концах цепи, а следовательно, и гальвани-потенциал $\Delta_p^{\text{Hg}\phi}$ на границе раствор — ртуть. Однако при этом происходит одновременное изменение гальвани-потенциала вспомогательного электрода $\Delta_p^{\text{в.э.}\phi}$, а также возникновение омического падения потенциала в объеме раствора, так что $\delta E_2 \neq \delta(\Delta_p^{\text{Hg}\phi})$. Чтобы измерить изменение гальвани-потенциала исследуемого электрода (в данном примере ртутного), в систему вводят третий электрод — электрод сравнения и измеряют разность потенциалов E_2 между этим электродом и исследуемым электродом компенсационным методом или при помощи высокоомного вольтметра. При этом ток в цепи электрода сравнения практически равен нулю (за этим следят при помощи чувствительного гальванометра A_2). Следовательно, разность потенциалов E_2 не содержит омического падения напряжения и складывается из трех гальвани-потенциалов на границах: электрод сравнения — раствор, раствор — ртуть и ртуть — металл электрода сравнения. При изменении положения делителя напряжения на внешнем источнике тока из этих трех гальвани-потенциалов изменяется только $\Delta_p^{\text{Hg}\phi}$, а потому $\delta E_2 = \delta(\Delta_p^{\text{Hg}\phi})$. Таким образом, при помощи трехэлектродной ячейки можно измерить изменение отдельного гальвани-потенциала, хотя его абсолютное значение экспериментально определению недоступно.

Предположим, что первоначальное значение гальвани-потенциала $\Delta_p^{\text{Hg}\phi}$ соответствовало незаряженной поверхности ртути в растворе NaF — $(\Delta_p^{\text{Hg}\phi})_{q=0}$. Величина $(\Delta_p^{\text{Hg}\phi})_{q=0}$ содержит два слагаемых: поверхностный потенциал металла $\chi^{\text{Hg}(p)}$, который изменен из-за контакта с раствором, и поверхностный потенциал раствора $\chi^{\text{p(Hg)}}$, также измененный в результате контакта с металлом. Таким образом,

$$(\Delta_p^{\text{Hg}\phi})_{q=0} = -\chi_{q=0}^{\text{p(Hg)}} + \chi_{q=0}^{\text{Hg}(p)}. \quad (\text{VII.6})$$

Предположим далее, что при помощи внешнего источника тока потенциал ртутного электрода сдвинут в область отрицательных зарядов поверхности. При этом к поверхности ртути притягиваются ионы Na^+ и отталкиваются от нее ионы F^- , так что распределение концентрации

катионов и анионов в зависимости от расстояния до поверхности электрода можно представить соответственно кривыми 1 и 2 на рис. 47 и, следовательно, $\Gamma_+ > 0$ и $\Gamma_- < 0$. Из-за условия электронейтральности

$$q = -F\Gamma_+ + F\Gamma_-, \quad (\text{VII.7})$$

где q — заряд электрода, приходящийся на единицу поверхности; F — число Фарадея.

Таким образом, на границе электрод — раствор в результате электростатической адсорбции ионов возникает своеобразный микроконденсатор — двойной электрический слой, создающий разность потенциалов $\Delta\varphi$. Следовательно, величина гальвани-потенциала $\Delta_r^{\text{Hg}\varphi}$ в этих условиях содержит три слагаемых:

$$(\Delta_r^{\text{Hg}\varphi})_q = -\chi_q^{\text{p(Hg)}} + \chi_q^{\text{Hg(p)}} + \Delta\varphi. \quad (\text{VII.8})$$

Если предположить, что поверхностные скачки потенциала металла и раствора сравнительно мало изменяются при изменении заряда электрода, т. е. $\chi_q^{\text{p(Hg)}} \approx \chi_{q=0}^{\text{p(Hg)}}$ и $\chi_q^{\text{Hg(p)}} \approx \chi_{q=0}^{\text{Hg(p)}}$, то экспериментально регистрируемое изменение гальвани-потенциала φ_0 при переходе от $q=0$ в растворе NaF к $q \neq 0$ в первом приближении будет характеризовать скачок потенциала в двойном электрическом слое:

$$\varphi_0 = (E_2)_q - (E_2)_{q=0} = (\Delta_r^{\text{Hg}\varphi})_q - (\Delta_r^{\text{Hg}\varphi})_{q=0} \approx \Delta\varphi. \quad (\text{VII.9})$$

В рассмотренном примере возникновение двойного электрического слоя было обусловлено электростатической адсорбцией ионов. Предположим теперь, что в ячейке (рис. 49) раствор NaF заменен раствором NaI, а напряжение от внешнего источника тока подобрано таким образом, что заряд поверхности ртути снова равен нулю. Оказывается, что $(E_2)_{q=0}^{\text{NaI}} \neq (E_2)_{q=0}^{\text{NaF}}$ и, следовательно, $(\Delta_r^{\text{Hg}\varphi})_{q=0}^{\text{NaI}} \neq (\Delta_r^{\text{Hg}\varphi})_{q=0}^{\text{NaF}}$. В данном примере изменение гальвани-потенциала по сравнению с $(\Delta_r^{\text{Hg}\varphi})_{q=0}^{\text{NaF}}$ обусловлено специфической адсорбцией анионов I^- на незаряженной поверхности ртути. В силу условия электронейтральности (VII.7) при $q=0$ $\Gamma_+ = \Gamma_-$, но адсорбция катионов вызвана электростатическим притяжением к специфически адсорбированным анионам иода и центры этих катионов расположены дальше от поверхности электрода. Таким образом, снова возникает двойной электрический слой и экспериментальная величина

$$\varphi_0 = (E_2)_{q=0}^{\text{NaI}} - (E_2)_{q=0}^{\text{NaF}} = (\Delta_r^{\text{Hg}\varphi})_{q=0}^{\text{NaI}} - (\Delta_r^{\text{Hg}\varphi})_{q=0}^{\text{NaF}} \approx \Delta\varphi$$

характеризует разность потенциалов, создаваемую этим двойным слоем. Величину φ_0 иногда называют приведенным потенциалом (Л. И. Антропов).

Предположим, наконец, что в ячейку (рис. 49) помещен раствор NaF, содержащий небольшую добавку полярного органического соединения, которое адсорбируется на поверхности ртутного электрода (например, $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$). В этом случае $(E_2)_{q=0}^{\text{NaF+opr}} \neq (E_2)_{q=0}^{\text{NaF}}$. Изменение гальвани-потенциала $\varphi_0 = (\Delta_r^{\text{Hg}\varphi})_{q=0}^{\text{NaF+opr}} - (\Delta_r^{\text{Hg}\varphi})_{q=0}^{\text{NaF}}$ здесь обусловлено ориентированной адсорбцией диполей органического вещества, при которой положительные концы диполей образуют одну обкладку

двойного электрического слоя, а их отрицательные концы — другую обкладку. Если положительные концы диполей направлены в сторону электрода, то $\varphi_0 > 0$, а если в сторону раствора, то $\varphi_0 < 0$.

Из рассмотренных примеров следует, что образование двойного электрического слоя всегда тесно связано с адсорбцией на границе электрод — раствор ионов и полярных молекул. Чтобы изучить строение двойного электрического слоя, помимо адсорбционных данных необходимо знать приведенные потенциалы φ_0 и заряды поверхности электрода q . На основе этих данных далее строится модель двойного слоя, описывающая распределение заряженных частиц и потенциала в зависимости от расстояния до поверхности электрода, а эти сведения используются в теории электрохимической кинетики.

В настоящее время разработано большое число разнообразных методов исследования двойного электрического слоя, которые основаны на изучении различных свойств заряженных межфазных границ (механических, электрических, оптических). Рассмотрим основы только трех экспериментальных методов, при помощи которых были получены самые важные сведения о строении двойного электрического слоя.

2. АДсорбционный метод изучения двойного электрического слоя

Этот метод, предложенный в 30-х годах А. Н. Фрумкиным и сотрудниками, является наиболее прямым методом изучения строения двойного слоя. Рассмотрим сущность адсорбционного метода на примере серебряного электрода, погруженного в раствор, содержащий соль AgNO_3 и большой избыток KNO_3 . Предположим, что при установлении электрохимического равновесия ионы Ag^+ переходят из раствора на металл, заряжая его положительно, а к поверхности электрода в результате электростатического взаимодействия притягиваются анионы NO_3^- . В этих условиях убыль концентрации соли AgNO_3 определяет положительный заряд электрода и поверхностный избыток анионов. Если же концентрация AgNO_3 настолько мала, что при установлении электрохимического равновесия ионы Ag^+ , наоборот, переходят из металла в раствор, то электрод заряжается отрицательно. Катионы Ag^+ вытесняются из двойного слоя присутствующими в большом избытке катионами K^+ , и увеличение их объемной концентрации характеризует абсолютную величину отрицательного заряда электрода. Таким образом, приготавливая растворы AgNO_3 различной концентрации, можно в соответствии с уравнением Нернста (VI.13) варьировать потенциал электрода E , а по изменению концентрации ионов Ag^+ , вызванному установлением электрохимического равновесия, определять заряд поверхности q . Пересечение q, E -кривой с осью абсцисс определяет положение потенциала нулевого заряда $E_{q=0}$, после чего величины q можно связать с соответствующими приведенными потенциалами $\varphi_0 = E - E_{q=0}$. Далее, по наклону q, E -кривой можно рассчитать емкость двойного электрического слоя:

$$C = dq/dE. \quad (\text{VII.10})$$

Однако практическая реализация адсорбционного метода далеко не всегда возможна, как показывает следующий ориентировочный расчет. Допустим, что $\varphi_0 = 1$ В и $C \approx \text{const} = 0,2$ Ф/м². Следовательно, для заряда электрода в соответствии с формулой

$$q = \int_{E_{q=0}}^E CdE \quad (\text{VII.11})$$

получаем $q \approx C\varphi_0 = 0,2$ Кл/м². Если поверхность электрода $s = 5$ см² = $5 \cdot 10^{-4}$ м², то количество вещества, участвующее в образовании двойного слоя, равно

$$\Delta n = \frac{qs}{F} \approx \frac{0,2 \cdot 5 \cdot 10^{-4}}{10^5} = 10^{-9} \text{ г-экв.}$$

Обычными аналитическими методами определить убыль в растворе такого количества вещества не удастся, и в результате этого адсорбционный метод оказывается неприменимым к исследованию двойного электрического слоя на гладких электродах.

Для практической реализации адсорбционного метода необходимо использовать электроды с высокоразвитой поверхностью. Такие электроды изготавливаются из металлов платиновой группы. Электролизом,

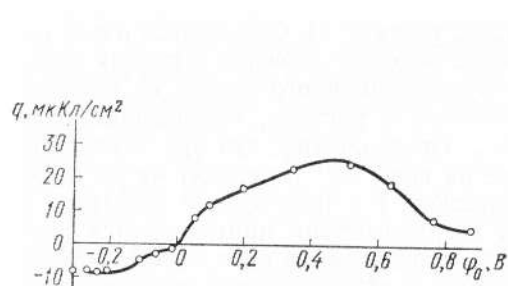


Рис. 50. Зависимость заряда двойного слоя на платинированном платиновом электроде от его потенциала в растворе 0,01 н. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1$ н. Na_2SO_4 , полученная адсорбционным методом

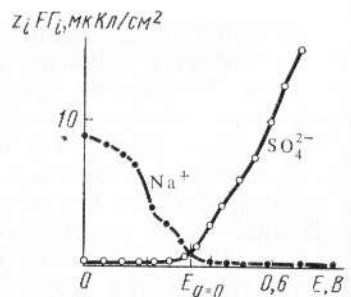
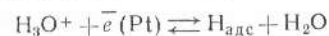


Рис. 51. Зависимость адсорбции ионов Na^+ и SO_4^{2-} от потенциала платинированного платинового электрода в растворе 10^{-3} н. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 3 \cdot 10^{-3}$ н. Na_2SO_4 по данным адсорбционного радио-химического метода

например выделением платины на платине, можно приготовить электрод, истинная поверхность которого в $10^3 \div 10^4$ раз превышает его видимую поверхность. Видимую поверхность электрода также можно увеличить в $10 \div 100$ раз, если использовать в качестве основы фольгу или сетку, скрученную в компактный рулон. Таким образом, можно добиться, что количество ионов, участвующих в образовании двойного слоя, возрастет примерно в 10^6 раз и при $q = 0,2$ Кл/м² составит 10^{-4} г-экв. Такое количество ионов содержится в 10 мл 0,01 н. раствора. Его убыль из раствора может быть зафиксирована обычными

аналитическими методами, например простым титрованием. На рис. 50 представлена полученная адсорбционным методом кривая зависимости заряда платинированного платинового электрода от его потенциала в растворе 10^{-2} н. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1$ н. Na_2SO_4 . В этой системе на границе электрод — раствор устанавливается равновесие



и образование двойного электрического слоя связано с изменением концентрации ионов водорода.

Для регистрации концентрационных изменений на поверхности электрода или в объеме раствора можно использовать радиоактивные изотопы. На рис. 51 представлены полученные при помощи этого варианта адсорбционного метода кривые зависимости поверхностных избытков ионов Na^+ и SO_4^{2-} от потенциала платинированного платинового электрода в растворе 10^{-3} н. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 3 \cdot 10^{-3}$ н. Na_2SO_4 . По этим кривым, используя общее условие электронейтральности

$$q = -F \sum_i z_i \Gamma_i \quad (\text{VII.12})$$

можно рассчитать заряд электрода q , потенциал нулевого заряда $E_{q=0}$, приведенный потенциал $\varphi_0 = E - E_{q=0}$, а также емкость двойного слоя $C = dq/dE$. Применение радиоактивных индикаторов для прямых адсорбционных измерений, естественно, ограничено теми ионами или молекулами, для которых имеются подходящие радиоактивные изотопы.

3. ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Электрокапиллярные явления отражают зависимость пограничного натяжения на границе электрод — раствор от потенциала электрода и состава раствора. Для жидких металлов (ртуть, галлий, амальгамы, расплавы) пограничное натяжение совпадает с обратимой поверхностной работой σ и может быть экспериментально измерено, так как жидкая граница раздела допускает изменение ее поверхности в обратимых условиях (достаточно, например, наклонить стаканчик со ртутью, покрытой раствором, чтобы изменилась поверхность ртутного электрода). С другой стороны, поверхность твердых электродов невозможно изменять в обратимых условиях, поэтому на таких электродах величина σ недоступна для экспериментального определения.

Рассмотрим принципы двух методов измерения пограничного натяжения жидких электродов. Первый метод — метод стационарных капель — основан на изучении формы металлической капли, расположенной в растворе на гладкой горизонтальной поверхности. Под действием сил пограничного натяжения капля стремится приобрести сферическую форму, так как из всех тел с равным объемом сфера имеет наименьшую поверхность. С другой стороны, сила тяжести стремится сплющить каплю. В результате капля приобретает форму эллипсоида и из соотношения его диаметров можно рассчитать величину σ . Метод стационарных капель дает абсолютные значения пограничного натяжения, но является весьма трудоемким. Более удобен метод капилляр-

ного электрометра (рис. 52). Жидкий металл находится в вертикальной трубке, которая снизу заканчивается коническим капилляром. Капилляр погружен в исследуемый раствор. Граница между электродом и раствором находится внутри капилляра, и за ее положением можно следить при помощи горизонтального микроскопа. Пограничное натяжение стремится переместить мениск металла в более широкую часть капилляра, а сила тяжести действует в обратном направлении. Равновесие этих сил поддерживает мениск на определенном уровне. Изменение потенциала электрода или состава раствора приводит к изменению σ и к перемещению границы раздела внутри капилляра. Однако

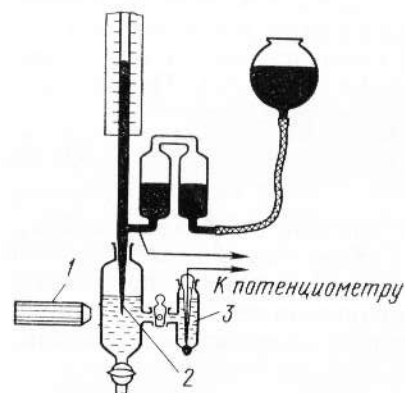


Рис. 52. Упрощенная схема капиллярного электрометра Гуй:
1 — горизонтальный микроскоп; 2 — конический капилляр; 2 — каломельный электрод

если при помощи системы сообщающихся сосудов и подъемника так изменить высоту металла в трубке, чтобы мениск в капилляре занял свое первоначальное положение, то высота столба жидкого металла h оказывается пропорциональной σ . Константу пропорциональности в соотношении $\sigma = kh$ определяют по измерениям в растворе заданного состава (например, NaHSO_4), для которого величина σ может быть получена методом стационарных капель.

Зависимость пограничного натяжения от потенциала электрода, т. е. электрокапиллярная кривая, в первом приближении имеет форму перевернутой параболы с максимумом при потенциале нулевого заряда (рис. 53). Качественно такую форму σ , E -кривой можно объяснить тем, что отталкивание одноименных зарядов на поверхности металла, которое тем сильнее, чем больше $|q|$, уменьшает работу, необходимую для увеличения поверхности электрода, т. е. σ . Количественный анализ электрокапиллярных кривых проводят в соответствии с теорией электрокапиллярности.

Предположим, что ртуть на дне стакана покрыта раствором, содержащим различные ионы, в том числе и ионы Hg_2^{2+} . Из условия электро-

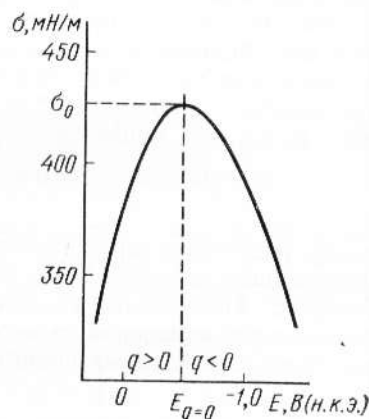


Рис. 53. Электрокапиллярная кривая ртутного электрода в растворе Na_2SO_4

химического равновесия $\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}$ для гальвани-потенциала на границе ртуть — раствор можно получить уравнение Нернста (см. гл. VI):

$$\Delta_p^{\text{Hg}}\varphi = \Delta_p^{\text{Hg}}\varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}} \quad (\text{VII.13})$$

При помощи солевого мостика, заполненного насыщенным раствором KCl , и электрода сравнения (например, н. в. э. или н. к. э.) изменение гальвани-потенциала $\Delta_p^{\text{Hg}}\varphi$ можно связать с изменением разности потенциалов E в цепи ртутный электрод — электрод сравнения:

$$dE = d(\Delta_p^{\text{Hg}}\varphi) = \frac{RT}{2F} d \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}} \quad (\text{VII.14})$$

Помимо уравнения Нернста к рассматриваемой системе применимо уравнение Гиббса (VII.1), которое удобно переписать, выделив из общей суммы ионы ртути:

$$d\sigma = -\Gamma_{\text{Hg}_2^{2+}} RT d \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}} - RT \sum_{i \neq \text{Hg}_2^{2+}} \Gamma_i d \ln a_i \quad (\text{VII.15})$$

Рассмотрим физический смысл величины $\Gamma_{\text{Hg}_2^{2+}}$. Предположим, что на единице поверхности ртути имеется q положительных зарядов. Чтобы образовать единицу новой поверхности и создать на ней q положительных зарядов (без подачи зарядов извне), $q/2F$ ионов Hg_2^{2+} должно перейти из раствора на металл. При этом концентрация ионов Hg_2^{2+} в растворе уменьшится на $q/2F$ и такое же количество ионов ртути надо внести в раствор для сохранения его первоначального состава. Следовательно, гиббсовская адсорбция ионов ртути

$$\Gamma_{\text{Hg}_2^{2+}} = q/2F \quad (\text{VII.16})$$

Поверхностный избыток $\Gamma_{\text{Hg}_2^{2+}}$ локализуется в металлической фазе, т. е. за границей электрод — раствор, в отличие от поверхностных избытков всех других ионов. Соотношение (VII.16) справедливо также при $q \leq 0$, если только в растворе имеется избыток посторонних катионов. Из уравнений (VII.14) и (VII.16) следует, что

$$\Gamma_{\text{Hg}_2^{2+}} RT d \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}} = q dE \quad (\text{VII.17})$$

Подставив выражение (VII.17) в формулу (VII.15), получаем основное уравнение электрокапиллярности (А. Н. Фрумкин):

$$d\sigma = -q dE - RT \sum_{i \neq \text{Hg}_2^{2+}} \Gamma_i d \ln a_i \quad (\text{VII.18})$$

Частным случаем основного уравнения электрокапиллярности при постоянном составе раствора ($a_i = \text{const}$ и $d \ln a_i = 0$) является уравнение Липпмана:

$$d\sigma = -q dE \quad (\text{VII.19})$$

Уравнение Липпмана удобно переписать в виде

$$(\partial\sigma/\partial E)_{a_i} = -q. \quad (\text{VII.20})$$

Таким образом, наклон электрокапиллярной кривой дает заряд поверхности электрода. В максимуме σ , E -кривой $\partial\sigma/\partial E=0$ и, следовательно, $q=0$. Поэтому положение максимума электрокапиллярной кривой определяет потенциал нулевого заряда. В растворе бинарного электролита при $E=\text{const}$ уравнение (VII.18) принимает вид

$$d\sigma = -RT(\Gamma_+ d \ln a_+ + \Gamma_- d \ln a_-) \approx -RT(\Gamma_+ + \Gamma_-) d \ln a_{\pm}, \quad (\text{VII.21})$$

где второе равенство связано с допущением $a_+ \approx a_- \approx a_{\pm}^*$. Следовательно,

$$-\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial \ln a_{\pm}} \right)_E = \Gamma_+ + \Gamma_-. \quad (\text{VII.22})$$

С другой стороны, из уравнения Липпмана (VII.20) и условия электронейтральности (VII.12) для бинарного электролита получаем

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial E} \right)_{a_i} = F(z_+ \Gamma_+ - |z_-| \Gamma_-). \quad (\text{VII.23})$$

Сочетание уравнений (VII.22) и (VII.23) позволяет рассчитать в отдельности адсорбции катионов и анионов. Если же при постоянной концентрации фонового электролита варьировать концентрацию нейтрального органического вещества, то, как следует из основного уравнения электрокапиллярности,

$$-\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial \ln a_{\text{орг}}} \right)_E = \Gamma_{\text{орг}}. \quad (\text{VII.24})$$

Таким образом, электрокапиллярный метод позволяет определить заряд электрода, потенциал нулевого заряда, поверхностные избытки катионов, анионов и нейтральных органических молекул. Двукратным дифференцированием электрокапиллярной кривой можно определить емкость двойного электрического слоя:

$$C = \frac{dq}{dE} = - \left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial E^2} \right)_{a_i}. \quad (\text{VII.25})$$

Форма электрокапиллярных кривых зависит от концентрации и состава раствора. На рис. 54 представлены электрокапиллярные кривые ртутного электрода в водных растворах фторида натрия различной концентрации. В максимуме, где $q=0$, эти кривые практически совпадают. Поэтому согласно уравнению (VII.22) в этой точке $\Gamma_+ + \Gamma_- = 0$. Но поскольку при $q=0$ в растворе 1,1-валентного электролита $\Gamma_+ = \Gamma_-$, то, следовательно, при потенциале нулевого заряда в растворе NaF

* Чтобы избежать этого приближенного допущения, необходимо использовать при измерении электрокапиллярных кривых цепи без переноса, в которых электрод сравнения обратим по одному из ионов исследуемого электролита. Как показывает сопоставление точного и приближенного методов расчета адсорбции ионов, уравнение (VII.21) с достаточно хорошей точностью можно применять вплоть до концентраций ≤ 1 моль/л.

$\Gamma_+ = \Gamma_- = 0$. Таким образом, потенциал нулевого заряда в этой системе, равный $-0,193$ В (по н. в. э.), может служить точкой отсчета в приведенной шкале потенциалов φ_0 . С ростом концентрации NaF наклон восходящего и нисходящего участков σ , E -кривой становится более крутым. Если предположить, что адсорбция ионов Na^+ и F^- обусловлена только электростатическими силами, то, исходя из основного уравнения электрокапиллярности (VII.18), можно ожидать сдвига ветвей σ , E -кривой, равного при значительном удалении от $E_{q=0}$ приблизительно 59 мВ для изменения концентрации NaF в 10 раз. Согласно экспериментальных данных с таким выводом можно рассматривать как подтверждение электростатической природы адсорбции ионов Na^+ и F^- .

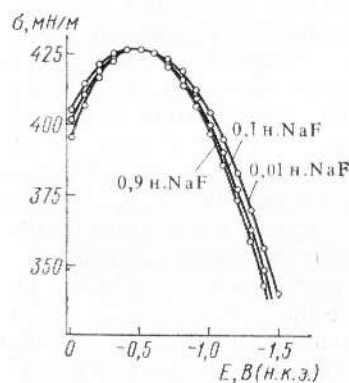


Рис. 54. Электрокапиллярные кривые ртутного электрода в растворах фторида натрия

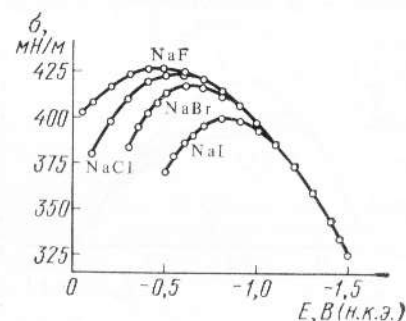


Рис. 55. Электрокапиллярные кривые ртутного электрода в 0,9 н. растворах галогенидов натрия

Изменение формы электрокапиллярных кривых при переходе от поверхностно-неактивного электролита (NaF) к растворам, содержащим специфически адсорбирующиеся анионы (Cl^- , Br^- , I^-), показано на рис. 55. Специфическая адсорбция анионов на незаряженной поверхности ртутного электрода проявляется в снижении электрокапиллярного максимума, а возникновение скачка потенциала между слоем специфически адсорбированных анионов и притянутыми к ним катионами — в сдвиге потенциала нулевого заряда в отрицательную сторону по сравнению с $E_{q=0}$ в растворе NaF. Как видно из рис. 55, специфическая адсорбция галогенидных ионов растет в ряду: $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Эту закономерность можно объяснить снижением энергии гидратации ионов по мере увеличения их собственного радиуса, в результате чего менее гидратированные ионы получают возможность ближе подойти к поверхности электрода, а это ведет к возникновению между анионом и металлом специфического притягательного взаимодействия. При достаточно отрицательных потенциалах анионы десорбируются и электрокапиллярные кривые в растворах, отличающихся только природой аниона, совпадают (рис. 55).

Чтобы рассчитать величину специфической адсорбции ионов, которая практически равна их поверхностной концентрации A_i , электро-

капиллярные измерения проводят в смесях поверхностно-активного и поверхностно-неактивного электролитов с постоянной ионной силой, например:



где c — общая концентрация смеси; m — доля поверхностно-активного электролита. Из анализа электрокапиллярных свойств системы (A) следует, что

$$-\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln m} \right)_E = A_1 \dots \quad (\text{VII.26})$$

Электрокапиллярные кривые в присутствии различных концентраций органического вещества ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$) показаны на рис. 56. При адсорбции n -бутилового спирта на ртутном электроде снижается пограничное натяжение и смещается потенциал электрокапиллярного максимума. При достаточно больших положительных и отрицательных зарядах поверхности σ , E -кривые в присутствии и в отсутствие органического вещества совпадают, что указывает на его десорбцию. Причина десорбции состоит в том, что заряженный конденсатор — двойной электрический слой — втягивает вещество с более высокой диэлектрической постоянной. Поскольку $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} > \epsilon_{\text{орг}}$, то при больших $|q|$ вода вытесняет органическое вещество из поверхностного слоя, несмотря на его специфическую адсорбцию. В приведенном примере сдвиг $E_{q=0}$ происходит в положительную сторону. Это вызвано полярностью молекул $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ и их ориентацией к поверхности ртути положительным (гидрофобным) концом диполя, в то время как гидрофильная часть молекулы (полярная группа —ОН), несущая отрицательный заряд, обращена в раствор.

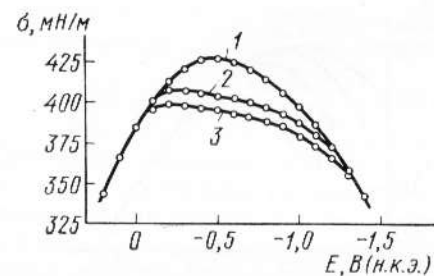


Рис. 56. Электрокапиллярные кривые ртутного электрода в 1 н. растворе Na_2SO_4 (1), а также с добавками 0,1 М $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (2) и 0,2 М $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (3)

его специфическую адсорбцию. В приведенном примере сдвиг $E_{q=0}$ происходит в положительную сторону. Это вызвано полярностью молекул $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ и их ориентацией к поверхности ртути положительным (гидрофобным) концом диполя, в то время как гидрофильная часть молекулы (полярная группа —ОН), несущая отрицательный заряд, обращена в раствор.

Электрокапиллярный метод начали применять для изучения двойного электрического слоя еще в конце прошлого века (Г. Липпман, Ж. Гуи). Результаты, полученные при помощи этого метода, позволили сформулировать основные представления о строении двойного слоя. Существенным ограничением электрокапиллярного метода является то, что он применим лишь к жидким электродам.

4. ЕМКОСТЬ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

Двойной электрический слой в первом приближении можно рассматривать в виде конденсатора с удельной емкостью C . При определенных условиях эту емкость можно измерить и использовать для интерпретации свойств двойного слоя. Метод измерения емкости приме-

ним к жидким и твердым электродам. Он приводит непосредственно к определению емкости двойного слоя, если подводимое к электроду электричество затрачивается только на изменение заряда поверхности q , т. е. на электроде при заданном потенциале не протекает электрохимическая реакция. Такой электрод называется **идеально поляризуемым**.

Измерение емкости двойного слоя состоит в том, что электроду сообщается небольшое количество электричества Δq , которое вызывает малое изменение потенциала ΔE . Если электрод ведет себя как идеально-поляризуемый, то отношение $\Delta q/\Delta E \approx dq/dE = C$ определяет емкость двойного электрического слоя. Если же электрод не является идеально-поляризуемым, то часть подведенного электричества затрачивается на электрохимическую реакцию и отношение $\Delta q/\Delta E$, называемое **поляризационной емкостью**, не равно емкости двойного слоя. Выделение последней из поляризационной емкости возможно лишь при количественном учете фарадеевского процесса.

Измерение емкости можно проводить разнообразными приемами. Наиболее точные измерения позволяет провести мост переменного тока (рис. 57). Так как двойной электрический слой образуется и на исследуемом, и на вспомогательном электродах, то при балансе моста эталонная емкость магазина C_M компенсирует суммарную емкость двух электродов и, следовательно,

$$1/C_M = 1/C_x + 1/C_{в.э.}, \quad (\text{VII.27})$$

где C_x и $C_{в.э.}$ — общие емкости исследуемого и вспомогательного электродов. Вспомогательный электрод обычно выбирают со значительно большей площадью по сравнению с исследуемым, так, чтобы $C_x \ll C_{в.э.}$. При этом условии, как следует из формулы (VII.27), $C_M \approx C_x$. Сопротивление магазина R_M в условиях баланса моста компенсирует сопротивление раствора в измерительной ячейке.

Рассмотрим результаты, полученные при измерении емкости двойного электрического слоя. На рис. 58 представлены кривые емкости висмутового электрода в водных растворах KF различной концентрации. При уменьшении концентрации на C , E -кривых появляется минимум, положение которого совпадает с потенциалом нулевого заряда. Наличие минимума при $E_{q=0}$ связано с тем, что в этих условиях ионная обкладка двойного слоя наиболее сильно размывается тепловым движением, эффективное расстояние между обкладками конденсатора увеличивается, и его емкость падает. Таким образом, измерения емкости в разбавленных растворах симметричного поверхностно-неак-

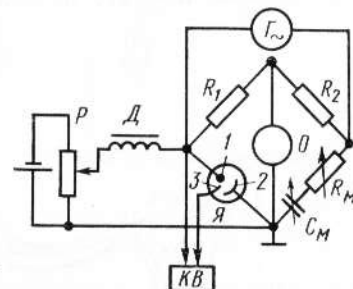


Рис. 57. Схема моста переменного тока для измерения емкости двойного слоя:

Г — генератор синусоидального напряжения; R_1, R_2 — эталонные сопротивления; О — катодный осциллограф; R_M, C_M — магазин сопротивления и емкости; Я — электрохимическая ячейка; 1 — рабочий электрод; 2 — вспомогательный электрод; 3 — электрод сравнения; KB — катодный вольтметр; Д — дроссель; P — делитель напряжения

тивного электролита позволяют непосредственно определить потенциал нулевого заряда электрода. Зная $E_{q=0}$, при помощи уравнения (VII.11) можно рассчитать заряд поверхности q при любом потенциале. При этом интеграл $\int_{E_{q=0}}^E C dE$ практически определяется как площадь под кривой емкости, заключенная между $E_{q=0}$ и заданным потенциалом E .

Кривые емкости в растворах галоидных солей калия одинаковой концентрации приведены на рис. 59. Емкость в присутствии специфически адсорбирующихся анионов выше, чем в растворе фторида. Это обусловлено тем, что поверхностно-активные анионы при адсорбции

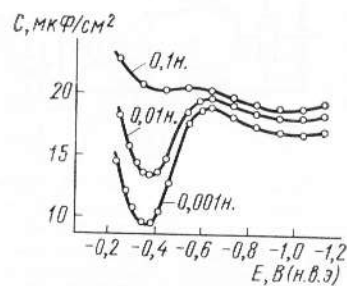


Рис. 58. Кривые емкости двойного слоя висмутового электрода в водных растворах KF

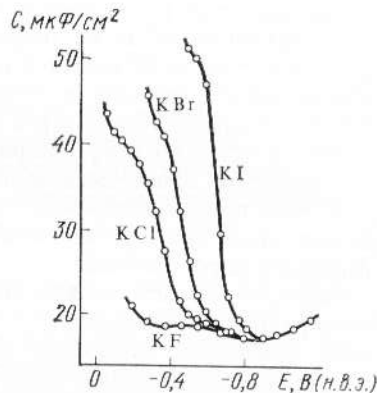


Рис. 59. Кривые емкости двойного слоя висмутового электрода в 0,1 н. водных растворах галогенидов калия

частично теряют свою сольватную оболочку и их электрические центры ближе подходят к поверхности электрода. После десорбции анионов при отрицательных зарядах поверхности C , E -кривые в разных растворах совпадают. При этом совпадают и заряды в 0,1 н. растворах KF, KCl, KBr и KI. Поэтому для определения потенциала нулевого заряда в поверхностно-активном электролите, где минимум на C , E -кривой в разбавленном растворе не совпадает с $E_{q=0}$, используют метод «обратного интегрирования». Для этого из величины заряда в области совпадения C , E -кривых, которая рассчитывается по данным емкости в растворе фторида, вычитают площадь под кривой емкости в исследуемом растворе. Потенциал, при котором в результате такого вычитания изменяется знак заряда, равен $E_{q=0}$ в исследуемом растворе. Аналогичным методом можно определять величины $E_{q=0}$ в системах с постоянной ионной силой типа (A). Кривые емкости и соответствующие q , E -кривые для этой системы представлены на рис. 60.

Если предположить, что в системе (A) при десорбции анионов I^- с поверхности совпадают не только C , E - и q , E -кривые, но и электрокапиллярные кривые, то интегрированием кривых заряда можно рассчитать серию σ , E -кривых, в которой обратимая поверхностная работа σ определена с точностью до одной общей константы интегрирова-

ния σ_{\max} (рис. 60, в). Для жидкого электрода σ_{\max} можно определить при помощи электрокапиллярных измерений. Для твердого электрода эта константа интегрирования остается неизвестной, но поскольку $d(\sigma - \sigma_{\max}) = d\sigma$, то и на твердом электроде при помощи уравнения

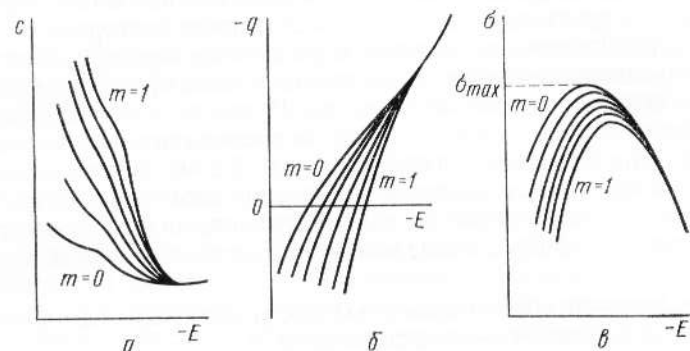


Рис. 60. Характерные кривые емкости (а), кривые заряда (б) и электрокапиллярные кривые (в) для системы $mc \text{ NaI} + (1-m)c \text{ NaF}$

(VII.26) можно рассчитать поверхностную концентрацию специфически адсорбированных ионов.

Своеобразную форму имеют кривые емкости в присутствии органических веществ (рис. 61). Характерные максимумы на этих кривых отражают процессы адсорбции — десорбции молекул органического вещества. В области потенциалов максимумов на C , E -кривых поверхностная концентрация и, следовательно, заряд электрода резко изменяются с потенциалом, а поскольку $C = dq/dE$, то это вызывает значительное возрастание емкости. При больших зарядах электрода $|q|$ наблюдается слияние кривых емкости в присутствии органического вещества с C , E -кривой в растворе фона, что указывает на десорбцию органических молекул с поверхности электрода. Это обстоятельство позволяет в качестве констант интегрирования при расчете q , E - и σ , E -кривых использовать те же самые значения заряда и $(\sigma - \sigma_{\max})$,

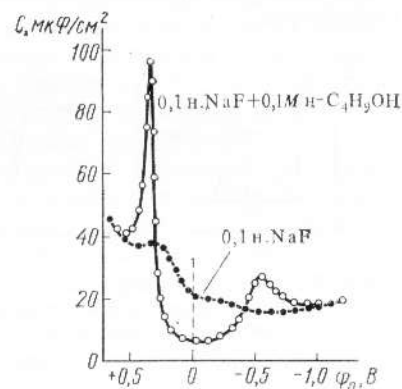


Рис. 61. Зависимость емкости двойного слоя ртутного электрода от потенциала

которые получаются в чистом растворе фона при потенциале полной десорбции органического вещества. Таким образом, двукратным интегрированием кривых емкости в растворах, содержащих различные добавки органического вещества, можно рассчитать соответствующую серию $(\sigma - \sigma_{\max})$, E -кривых. Для жидких электродов эти кривые ко-

личественно согласуются с результатами прямых электрокапиллярных измерений. Уравнение (VII.24) дает возможность далее рассчитать адсорбцию органического вещества $\Gamma_{\text{орг}}$, которая в большинстве случаев практически равна поверхностной концентрации.

Итак, метод измерения емкости двойного слоя позволяет определить потенциал нулевого заряда, зависимость заряда электрода от его потенциала, с точностью до константы рассчитать серию σ , E -кривых и определить поверхностную концентрацию специфически адсорбированных ионов и органических молекул. Разработка и экспериментальная проверка метода измерения емкости проводились на ртутном электроде (А. Н. Фрумкин и сотрудники, Д. Грэм). В дальнейшем этот метод был широко использован для изучения двойного электрического слоя на электродах из висмута, свинца, галлия, индия, сурьмы, олова, таллия, цинка, серебра, меди, золота и некоторых других металлов.

5. ПОТЕНЦИАЛЫ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА И МЕХАНИЗМ ВОЗНИКНОВЕНИЯ Э. Д. С. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЦЕПИ

Источником электрической энергии в электрохимической цепи, содержащей два различных металла, служит свободная энергия химической реакции. Однако знание источника энергии еще не означает, что известен механизм возникновения разности потенциалов в такой цепи. При выяснении вопроса о механизме образования э. д. с. в электрохимии возникли две проблемы: проблема Вольта и проблема абсолютного скачка потенциала.



Рис. 62. Локализация разности потенциалов в правильно разомкнутой электрохимической цепи $M_1 | M_2 | \text{электролит} | M_1$: а — по теории Вольта; б — по теории Нернста

А. Вольта предполагал, что разность потенциалов на концах электрохимической цепи целиком сосредоточена на границе двух металлов M_1 и M_2 (рис. 62, а). Это означает, что по теории Вольта

$$E = \Delta_{M_1}^{M_2} \psi = \psi^{M_2} - \psi^{M_1}, \quad (\text{VII.28})$$

где $\Delta_{M_1}^{M_2} \psi$ — вольта-потенциал на границе двух металлов, равный разности соответствующих внешних потенциалов (рис. 63). Поскольку точки а и б на рис. 63 расположены в пределах одной и той же фазы (т. е. в воздухе у поверхности двух разных металлов), то вольта-по-

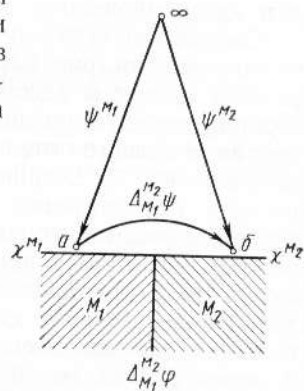


Рис. 63. Скачки потенциала на границе двух металлов

тенциал $\Delta_{M_1}^{M_2} \psi$ доступен экспериментально определению*. Теория Вольта позволяла объяснить параллелизм между величинами $\Delta_{M_1}^{M_2} \psi$ и изменением э. д. с. соответствующих электрохимических цепей при фиксированной концентрации потенциалопределяющих ионов. С другой стороны, эта теория противоречила зависимости э. д. с. от концентрации веществ, участвующих в электродных процессах. Таким образом, проблема Вольта ставит вопрос об истинной связи между вольта-потенциалом на границе двух металлов и разностью потенциалов соответствующей электрохимической цепи.

В противовес теории Вольта В. Нернст выдвинул теорию, согласно которой на границе двух различных металлов скачок потенциала не возникает, а э. д. с. цепи обусловлена алгебраической суммой скачков потенциала в ионных двойных слоях на границах раствора с обоими электродами (см. рис. 62, б). По теории Нернста вольта-потенциал на границе двух металлов равен нулю, а гальвани-потенциал на границе электрод — раствор обусловлен только образованием ионного двойного слоя. Если на одном из электродов ионный двойной слой отсутствует, то, согласно теории Нернста, разность потенциалов на концах цепи равна абсолютному электродному потенциалу (т. е. гальвани-потенциалу) второго электрода. Если же оба электрода находятся при потенциалах нулевого заряда в поверхностно-неактивном электролите, то разность потенциалов на концах такой цепи по теории Нернста должна была бы равняться нулю. Иначе говоря, потенциалы нулевого заряда в растворах поверхностно-неактивных электролитов (так называемые нулевые точки), согласно Нернсту, должны быть одинаковыми на всех металлах. Экспериментальные данные по нулевым точкам, приведенные в табл. 12, показывают, что выводы теории Нернста находятся в противоречии с опытом, несмотря на то, что эта теория дает количественную интерпретацию зависимости э. д. с. от концентрации веществ, участвующих в электродных процессах.

Противоречивость теории Нернста привела к возникновению проблемы абсолютного скачка потенциала, в которой ставится вопрос о величине отдельного гальвани-потенциала на границе электрод — раствор. Эта проблема не может быть решена экспериментальным путем, поскольку принципиально невозможно измерить электрическую разность потенциалов между точками, расположенными в различных по составу фазах (см. гл. VI). Можно показать, что проблема абсолютного скачка потенциала не может быть решена и чисто термодинамическим путем без привлечения модельных допущений. В настоящее время проблема абсолютного скачка потенциала остается открытой в основном из-за трудностей, связанных с модельным расчетом величины χ^M , т. е. поверхностного скачка потенциала металла.

С другой стороны, используя понятие потенциала нулевого заряда, можно дать следующее приближенное решение проблемы Вольта

* В курсах физики вольта-потенциал на границе двух разных металлов обычно называют контактной разностью потенциалов. В этих курсах приводятся и экспериментальные методы измерения величин $\Delta_{M_1}^{M_2} \psi$.

Таблица 12

Потенциалы нулевого заряда различных металлов * в водных растворах поверхностно-неактивных электролитов

Металл	$E_{q=0}$, В (н.в.э.)	Металл	$E_{q=0}$, В (н.в.э.)
Ртуть	-0,193	Серебро:	
Галлий	-0,69	поликристаллическое	-0,66
Свинец	-0,56	грань {100}	-0,65
Кадмий	-0,75	грань {110}	-0,77
Таллий	-0,71	грань {111}	-0,46
Олово	-0,43	Золото:	
Индий	-0,65	грань {110}	+0,19
Висмут	-0,38	грань {111}	+0,57
Сурьма	-0,15	Платина (рН 2,4)	+0,19
		Палладий (рН 3,0)	+0,10
		Родий (рН 2,4)	-0,01
		Иридий (рН 2,4)	-0,01

* Для металлов группы платины, на которых адсорбируются атомы водорода и кислорода, $E_{q=0}$ зависит от рН раствора

(А. Н. Фрумкин). Разность потенциалов на концах химической цепи без переноса или с элиминированным диффузионным потенциалом алгебраически складывается из трех гальвани-потенциалов:

$$E = \Delta_{M_1}^{M_2} \varphi - \Delta_{P}^{M_2} \varphi + \Delta_{P}^{M_1} \varphi. \quad (\text{VII.29})$$

Если предположить, что раствор не содержит поверхностно-активных ионов или молекул, то гальвани-потенциалы $\Delta_{P}^{M_2} \varphi$ и $\Delta_{P}^{M_1} \varphi$ можно разложить на три составляющие согласно уравнению (VII.8):

$$\Delta_{P}^{M_1} \varphi = -\chi^p (M_1) + \chi^{M_1} (P) + \Delta \varphi_1 = -\chi^p + \chi^{M_1} + \Delta_1 + \Delta \varphi_1, \quad (\text{VII.30})$$

$$\Delta_{P}^{M_2} \varphi = -\chi^p (M_2) + \chi^{M_2} (P) + \Delta \varphi_2 = -\chi^p + \chi^{M_2} + \Delta_2 + \Delta \varphi_2,$$

где величины Δ_1 и Δ_2 отражают суммарные изменения поверхностных потенциалов металла и раствора, возникающие в результате их контакта.

Подставляя соотношения (VII.30) в уравнение (VII.29), получаем

$$E = (\Delta_{M_1}^{M_2} \varphi - \chi^{M_2} + \chi^{M_1}) + (\Delta \varphi_1 - \Delta \varphi_2) + (\Delta_1 - \Delta_2). \quad (\text{VII.31})$$

Из анализа рис. 63 легко получить соотношение

$$\Delta_{M_1}^{M_2} \varphi + \chi^{M_1} - \chi^{M_2} = \Delta_{M_1}^{M_2} \psi. \quad (\text{VII.32})$$

Далее, если учесть предположение о том, что раствор не содержит специфически адсорбирующихся компонентов, которые могли бы по-разному адсорбироваться на разных металлах, и если дополнительно предположить, что взаимодействие разнородных металлов с молекулами растворителя приблизительно одинаково, то $\Delta_1 \approx \Delta_2$. В этих

условиях из уравнений (VII.31) и (VII.32) следует

$$E \approx \Delta_{M_1}^{M_2} \psi + (\Delta \varphi_1 - \Delta \varphi_2) \approx \Delta_{M_1}^{M_2} \psi + (\varphi_{01} - \varphi_{02}). \quad (\text{VII.33})$$

Уравнение (VII.33) объединяет представления А. Вольта и В. Нернста о механизме возникновения разности потенциалов на концах электрохимической цепи: в теории Вольта учитывалось только первое слагаемое уравнения (VII.33), а в теории Нернста — только второе. Одновременно уравнение (VII.33) представляет собой решение проблемы Вольта, поскольку связывает величину $\Delta_{M_1}^{M_2} \psi$ с разностью потенциалов на концах электрохимической цепи. Для проверки уравнения (VII.33) удобно рассмотреть его частный случай, когда $q=0$, $\varphi_{01} = \varphi_{02} = 0$ и, следовательно,

$$\Delta E_{q=0} \approx \Delta_{M_1}^{M_2} \psi. \quad (\text{VII.34})$$

Согласно уравнению (VII.34), разность нулевых точек двух металлов должна быть приблизительно равна их вольта-потенциалу. Табл. 13

Таблица 13

Сопоставление разности нулевых точек в водных растворах и вольта-потенциалов соответствующих металлов

Металлы	$\Delta E_{q=0}$, В	$\Delta_{M_1}^{M_2} \psi$, В
Ртуть—серебро	0,47	0,48
Ртуть—свинец	0,37	0,45
Ртуть—таллий	0,52	0,53

содержит экспериментальные данные, позволяющие оценить точность, с которой выполняется соотношение (VII.34).

Как видно из табл. 13, экспериментальные данные подтверждают приближенное соотношение (VII.34), указывая одновременно на то, что количественного совпадения величин $\Delta E_{q=0}$ и $\Delta_{M_1}^{M_2} \psi$ не наблюдается. Это связано с тем, что разные металлы имеют различное сродство к кислороду молекул воды, поэтому растворитель по-разному взаимодействует с разными металлами, а следовательно, $\Delta_1 \neq \Delta_2$. Так, например, на ртути и на галлии энергия связи молекул воды с поверхностью существенно различна, поэтому для пары Hg — Ga различия между $\Delta E_{q=0}$ и $\Delta_{M_1}^{M_2} \psi$ достигают 0,2÷0,3 В. Установлено, что для ряда электродов различие между величинами $\Delta E_{q=0}$ и $\Delta_{M_1}^{M_2} \psi$ линейно зависит от энтальпии образования оксидов соответствующих металлов.

6. ОСНОВНЫЕ МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРОЕНИИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

Модельные представления о строении двойного слоя на границе электрод — раствор развивались в течение длительного времени. Первая работа относится к 1853 г., когда Г. Гельмгольц для описания границы между электродом и раствором предложил модель плоского конденсатора. Согласно теории Гельмгольца, к слою зарядов на металле жестко притянуты ионы противоположного знака, так что двойной слой представляет собой своеобразный плоский конденсатор с очень малым расстоянием между его обкладками (порядка диаметра молекулы воды). Эта теория предсказывала правильные по порядку величины емкости двойного слоя, объясняла форму электрокапиллярных кривых, но не могла объяснить зависимости емкости и пограничного натяжения от концентрации электролита и температуры.

В 1910 г. Ж. Гуи и независимо от него в 1913 г. Д. Чапмен предложили теорию диффузного слоя. В теории Гуи — Чапмена ионы рассматривались как математические точки, которые находятся под действием теплового движения и одновременно притягиваются или отталкиваются заряженной поверхностью электрода. Математически эта теория построена точно так же, как возникшая позже теория Дебая — Гюккеля (см. гл. III). Однако в теории Гуи — Чапмена рассматривалось влияние электрического поля только вдоль одной координаты (перпендикулярной поверхности электрода). Это обстоятельство упрощало задачу и позволяло получить точное решение уравнения Пуассона — Больмана:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{F}{\varepsilon\varepsilon_0} \sum_i c_{i0} z_i \exp\left(-\frac{z_i F \varphi_x}{RT}\right), \quad (\text{VII.35})$$

где φ_x — потенциал в пределах двойного электрического слоя на расстоянии x от поверхности металла.

Теория Гуи — Чапмена качественно объясняла зависимость емкости и пограничного натяжения от концентрации электролита и температуры. Однако количественный расчет емкости двойного слоя по этой теории при $\varphi_0 = 1$ В приводил к величинам, которые на 7—9 порядков превышали опытные значения. Этот результат был связан с допущением теории о том, что ионы представляют собой частицы точечного размера, а потому могут бесконечно близко подходить к поверхности электрода.

В 1924 г. О. Штерн учел собственные размеры ионов, создав теорию, до некоторой степени аналогичную второму приближению теории Дебая — Гюккеля. Одновременно в теории Штерна были учтены силы неэлектростатического взаимодействия ионов с металлом, что позволило интерпретировать явления, связанные со специфической адсорбцией ионов. Современные теоретические представления о двойном электрическом слое базируются на основной модели Штерна, но содержат ряд усовершенствований, которые были внесены в теорию Штерна в последующие годы (А. Н. Фрумкин, О. А. Есин, Б. В. Эршлер, Д. Грэм, Р. Парсонс и др.). Предполагается, что двойной электрический слой состоит из двух частей: плотного и диффузного, которые раз-

делены плоскостью $x = x_2$, называемой в е ш н е й п л о с к о с т ь ю Г е л ь м г о л ь ц а (рис. 64). Толщина плотного слоя равна радиусу гидратированных ионов ($x_2 \cong 3 \div 4 \text{ \AA}$), а его диэлектрическая постоянная значительно ниже диэлектрической постоянной в объеме раствора ($\varepsilon_1 \ll \varepsilon_p$). Это обусловлено ориентацией диполей растворителя в плотном слое как под действием электрического поля электрода, так и в результате их специфического взаимодействия с металлом. При отсутствии специфической адсорбции ионов падение потенциала в плотном слое линейное.

В диффузном слое напряженность электрического поля значительно меньше, а потому диэлектрическая постоянная приблизительно равна диэлектрической постоянной в объеме раствора ($\varepsilon_2 \approx \varepsilon_p$). Толщина диффузного слоя теоретически бесконечна, но практически вводят некоторую эффективную толщину, аналогичную эффективному радиусу ионной атмосферы в теории Дебая — Гюккеля:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_2 RT}{2cF^2}} \operatorname{sech}\left(\frac{\psi_0 F}{2RT}\right), \quad (\text{VII.36})$$

где ψ_0 — потенциал внешней плоскости Гельмгольца (рис. 64). Формула (VII.36) вытекает из теории Гуи — Чапмена с заменой потенциала электрода φ_0 потенциалом внешней плоскости Гельмгольца ψ_0 . Из этой же теории следует, что падение потенциала в диффузном слое в первом приближении происходит по экспоненциальному закону.

Электрические центры ионов, которые не адсорбируются специфически, доходят только до внешней плоскости Гельмгольца. Общий заряд этих ионов, приходящийся на единицу поверхности, обозначают q_2 . Специфически адсорбирующиеся ионы входят внутрь плотного слоя, частично дегидратируясь со стороны металла. Плоскость, на которой локализуются электрические центры специфически адсорбированных ионов ($x = x_1$), называется в н у т р е н н е й п л о с к о с т ь ю Г е л ь м г о л ь ц а (рис. 64). Заряд специфически адсорбированных ионов q_1 связан с их поверхностной концентрацией A_i соотношением

$$q_1 = z_i F A_i, \quad (\text{VII.37})$$

где z_i — заряд специфически адсорбированного иона с учетом знака. Из условия электронейтральности границы раздела следует, что заряд поверхности электрода

$$q = -(q_1 + q_2). \quad (\text{VII.38})$$

Величины q и A_i (а следовательно, и q_1) можно определить из опытных данных. Таким образом, опытному определению становится до-

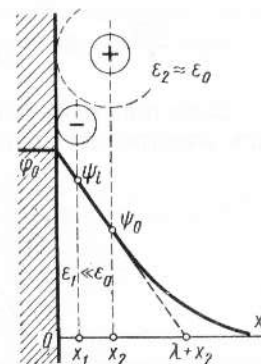


Рис. 64. Строение двойного слоя на границе электрод — раствор:
 x_1 — внутренняя плоскость Гельмгольца; x_2 — внешняя плоскость Гельмгольца; λ — эффективная толщина диффузного слоя

ступен и заряд диффузного слоя $q_2 = -q - q_1$. Теория диффузного слоя позволяет связать величину q_2 с потенциалом внешней плоскости Гельмгольца и с концентрацией ионов:

$$q_2 = -A \sqrt{\sum_i c_{i0} \left[\exp\left(-\frac{z_i F \psi_0}{RT}\right) - 1 \right]}, \quad (\text{VII.39})$$

где $A = \sqrt{2\varepsilon_0 \varepsilon_2 RT}$. Для раствора 1,1-валентного электролита уравнение (VII.39) значительно упрощается:

$$q_2 = -2A \sqrt{c} \operatorname{sh}(F\psi_0/2RT). \quad (\text{VII.40})$$

Из формулы (VII.40) следует

$$\psi_0 = \frac{2RT}{F} \operatorname{arcsch}\left(-\frac{q_2}{2A\sqrt{c}}\right) = \frac{2RT}{F} \ln \left[\sqrt{1 + \frac{q_2^2}{4A^2 c}} - \frac{q_2}{2A\sqrt{c}} \right]. \quad (\text{VII.41})$$

Зависимость ψ_0 -потенциала от заряда диффузного слоя и концентрации электролита, рассчитанная по уравнению (VII.41), приведена на

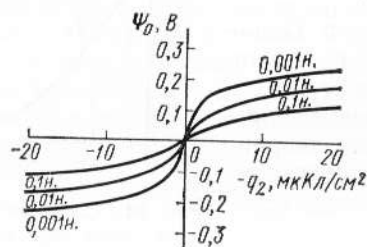


Рис. 65. Зависимость потенциала внешней плоскости Гельмгольца от заряда диффузного слоя для водных растворов 1,1-валентного электролита

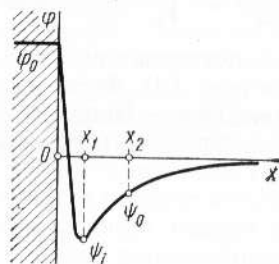


Рис. 66. Распределение потенциала в двойном слое в условиях перезарядки поверхности специфически адсорбированными ионами

рис. 65. С ростом концентрации абсолютная величина ψ_0 -потенциала уменьшается.

Из уравнений (VII.41) и (VII.38) следует, что знак потенциала внешней плоскости Гельмгольца совпадает со знаком величины $(q + q_1)$. Если q и q_1 имеют разные знаки, а $|q_1| > |q|$, то ψ_0 -потенциал имеет знак, противоположный знаку заряда поверхности электрода. В этих условиях специфическая адсорбция ионов приводит к пере зарядке поверхности. Характерная зависимость потенциала от расстояния до электрода в условиях перезарядки поверхности представлена на рис. 66. Явление перезарядки наблюдается при адсорбции большинства поверхностно-активных анионов на положительно заряженной поверхности электрода. Расчет потенциала внутренней плоскости Гельмгольца (ψ_i) в условиях специфической адсорбции ионов требует дополнительных модельных допущений.

Если специфическая адсорбция ионов отсутствует ($q_1 = 0$), то $q = -q_2$, и дифференцированием по заряду тождества $\varphi_0 = (\varphi_0 - \psi_0) + \psi_0$ легко получить следующее выражение для емкости двойного слоя C :

$$1/C = 1/C_1 + 1/C_2, \quad (\text{VII.42})$$

где $C_1 = dq/d(\varphi_0 - \psi_0)$ — емкость плотного слоя; $C_2 = -dq_2/d\psi_0$ — емкость диффузного слоя.

Используя уравнение (VII.41), можно получить выражение для емкости диффузного слоя:

$$C_2 = \frac{F}{2RT} \sqrt{4A^2 c + q_2^2}. \quad (\text{VII.43})$$

Таким образом, при отсутствии специфической адсорбции ионов двойной электрический слой моделируется двумя последовательно соединенными конденсаторами, емкость одного из которых можно рассчитать теоретически в зависимости от заряда электрода $q = -q_2$ и концентрации электролита. В модели Грэма (1947) дополнительно предполагается, что при $q_1 = 0$ емкость плотного слоя C_1 не зависит от концентрации раствора. При этом допущении, зная всего одну кривую емкости (например, при $c = 1$ моль/л), при помощи уравнений (VII.42) и (VII.43) можно рассчитать серию кривых емкости, относящихся к другим концентрациям того же электролита. На рис. 67 рассчитанная таким способом C, E -кривая сопоставлена с экспериментальными данными для ртутного электрода в 0,001 н. NaF. Хорошее согласие между расчетом и опытом указывает на правильность основных положений описанной модельной теории двойного электрического слоя.

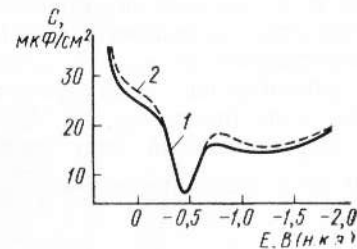


Рис. 67. Сопоставление экспериментальной (1) и теоретически рассчитанной (2) кривых емкости ртутного электрода в 0,001 н. NaF

В принятой в настоящее время модели двойного слоя не учитывается частичный перенос заряда при специфической адсорбции ионов. Иначе говоря, предполагается, что специфически адсорбированные ионы сохраняют свой целочисленный заряд, характерный для объема раствора (в уравнении (VII.37) z_i — целое число). В действительности это предположение не соблюдается, когда специфическая адсорбция ионов обусловлена образованием ковалентной связи между этими ионами и поверхностью металла. Если специфическая адсорбция ионов сопровождается частичным переносом заряда, то определяемая по уравнению Липпмана (VII.20) величина q представляет собой не истинный (свободный) заряд поверхности металла, а характеризует так называемый полный (термодинамический) заряд электрода. Полный заряд электрода можно определить как количество электричества, которое нужно подвести к электроду при увеличении его поверхности на единицу для того, чтобы разность потенциалов на границе электрод — раствор осталась постоянной при постоянных химических потенциалах всех компонентов раствора и металлической фазы.

Различие в физическом смысле свободного и полного зарядов можно пояснить на следующем примере. Пусть в системе ртуть — водный раствор $\text{TlF} - \text{NaF}$, где наблюдается сильная специфическая адсорбция ионов Tl^+ , определенный по уравнению Липпмана полный условный заряд единицы поверхности $q = -5$, а поверхностная концентрация ионов Tl^+ , рассчитанная по формуле (VII.26), составляет $A_{\text{Tl}^+} = 9$. Из-за электронейтральности, независимо от допущений о переносе заряда при специфической адсорбции, условный заряд диффузного слоя у выбранной единицы поверхности $q_2 = -4$. Предположим, что при специфической адсорбции ионов Tl^+ не происходит частичного переноса заряда, т. е. $z_{\text{Tl}^+}^{(a,c)} = +1$, и, следовательно, $q_1 = +1 \cdot 9 = +9$. Свободный заряд поверхности металла $q_{\text{св}}$ согласно уравнению (VII.38) должен компенсировать заряды плотного и диффузного слоев, а потому

$$q_{\text{св}} = -q_1 - q_2 = -9 + 4 = -5.$$

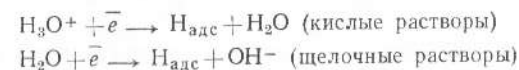
В этих условиях все подводимое извне количество электричества расходуется на зарядение двойного слоя, так что полный заряд равен свободному: $q = q_{\text{св}}$. Предположим теперь, что при специфической адсорбции ионов Tl^+ на отрицательно заряженной поверхности ртути они частично (например, на $1/3$) разряжаются, в результате чего каждый адсорбированный ион таллия несет дробный заряд ($z_i^{(a,c)} = +2/3$). В этих условиях $q_1 = +\frac{2}{3} \cdot 9 = +6$, а свободный заряд

$$q_{\text{св}} = -q_1 - q_2 = -6 + 4 = -2$$

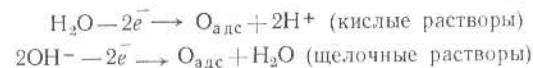
оказывается по абсолютной величине меньше полного ($q = -5$). Это происходит в результате того, что только часть подводимого извне электричества ($2/3$) расходуется на зарядение двойного слоя, а остальная часть (в данном примере $1/3$) идет на частичный разряд специфически адсорбированных ионов таллия. Обычные электрохимические методы изучения двойного слоя не позволяют однозначно выделить из экспериментально определяемого полного заряда q свободный заряд поверхности электрода. Именно поэтому принятая в настоящее время модель двойного электрического слоя исходит из допущения, что на электродах типа ртути, свинца и висмута $q = q_{\text{св}}$.

С другой стороны, на электродах из металлов платиновой группы процессы частичного или даже полного разряда ионов при их адсорбции нельзя не учитывать. Перенос заряда доказывают данные по кинетике адсорбции и обмена ионов. Так, например, адсорбционное равновесие в растворах неорганических солей на платиновом электроде устанавливается за время от нескольких минут до многих часов, тогда как в тех же растворах на ртутном электроде время формирования двойного слоя обычно не превышает миллионных долей секунды. Трудности, связанные с определением и трактовкой частичного переноса заряда при специфической адсорбции ионов, являются одной из причин того, что модельная картина строения двойного слоя на платиновых металлах разработана в значительно меньшей степени, чем на электродах типа ртути, свинца и висмута.

Другая причина состоит в том, что на платиновых металлах в определенных интервалах потенциала происходит адсорбция водорода за счет реакций



или адсорбция кислорода за счет реакций



Область потенциалов адсорбции водорода называется водородной областью, а область потенциалов адсорбции кислорода — кислородной областью. Эти области потенциалов можно установить, измеряя кривые зарядения платиновых металлов, т. е. зависимость между количеством электричества, сообщенным электроду, и потенциалом электрода. Типичная кривая зарядения приведена на рис. 68. Водородная и кислородная области разделены так называемой «двойнослойной» областью, в которой подводимое к электроду электричество тратится в основном на изменение заряда двойного электрического слоя. Присутствие на поверхности адсорбированных атомов водорода или кислорода, связь которых с поверхностью металла оказывается к тому же полярной, усложняет распределение потенциала в двойном электрическом слое, а также зависимость заряда двойного слоя от потенциала (см. рис. 50). Уменьшение положительного заряда при больших положительных Φ_0 связано с адсорбцией кислорода и вытеснением адсорбированных анионов. Плато на кривой при отрицательных q соответствует большим заполнениям поверхности адсорбированным водородом. Так как адсорбция водорода и кислорода зависит от pH, то и строение двойного электрического слоя на платиновых металлах зависит от pH раствора. Адсорбция водорода, а также адсорбция кислорода при небольших заполнениях поверхности кислородом оказываются обратимыми процессами. Поэтому для описания взаимного влияния ионов двойного слоя и атомов водорода и кислорода применимо термодинамическое уравнение Гиббса (А. Н. Фрумкин и сотр.).

Простейшей моделью, описывающей строение двойного электрического слоя в присутствии поверхностно-активных органических соединений, является модель двух параллельных конденсаторов (А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин). Согласно этой модели заряд поверхности электрода аддитивно складывается из заряда свободной по-

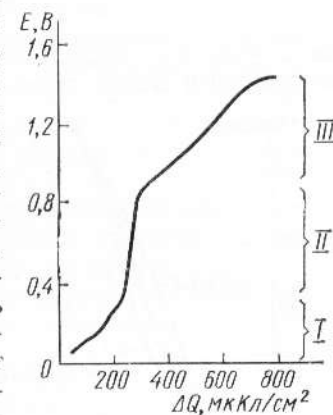


Рис. 68. Кривая зарядения платинового электрода в 1 н. H_2SO_4 :
I — водородная область; II — область двойного слоя; III — кислородная область

верхности и заряда поверхности, полностью покрытой органическим веществом:

$$q = q_0(1 - \theta) + q'\theta, \quad (\text{VII.44})$$

где θ — степень заполнения поверхности органическим веществом; q_0 — значение заряда поверхности при $\theta=0$; q' — значение q при $\theta=1$. Величину q_0 рассчитывают интегрированием кривой емкости в чистом растворе фона

$$q_0 = \int_0^{\varphi_0} C_0 d\varphi_0, \quad (\text{VII.45})$$

а для расчета q' используют формулу

$$q' = C'(\varphi_0 - \varphi_N), \quad (\text{VII.46})$$

где $C' = \text{const}$ — предельная емкость при $\theta=1$; φ_N — предельный адсорбционный скачок потенциала, равный сдвигу потенциала нулевого заряда при переходе от $\theta=0$ к $\theta=1$. Для связи степени заполнения с объемной концентрацией органического вещества c используют изотерму Фрумкина

$$Bc = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp(-2a\theta), \quad (\text{VII.47})$$

где a — параметр межмолекулярного взаимодействия в адсорбционном слое (аттракционная постоянная); B — константа адсорбционного равновесия. Если предположить, что адсорбция органического вещества локализуется в пределах монослоя, то $\Gamma = \Gamma_\infty \theta$, где Γ_∞ — предельная поверхностная концентрация, отвечающая $\theta=1$. В этих условиях основное уравнение электрокапиллярности (VII.18) принимает вид

$$d\sigma = -qdE - RT\Gamma_\infty \theta d \ln c. \quad (\text{VII.48})$$

Поскольку $d\sigma$ — полный дифференциал, то из уравнения (VII.48) следует, что

$$\left(\frac{\partial q}{\partial \theta}\right)_E = -RT\Gamma_\infty \left(\frac{\partial \ln c}{\partial E}\right)_\theta \quad (\text{VII.49})$$

и далее с учетом уравнения (VII.47)

$$\left(\frac{\partial q}{\partial \theta}\right)_E = RT\Gamma_\infty \frac{d \ln B}{dE} = RT\Gamma_\infty \frac{d \ln B}{d\varphi_0}. \quad (\text{VII.50})$$

Используя для нахождения производной $(\partial q/\partial \theta)_E$ соотношения (VII.44) — (VII.46), получаем

$$\frac{d \ln B}{d\varphi_0} = -\frac{q_0 + C'(\varphi_N - \varphi_0)}{RT\Gamma_\infty}, \quad (\text{VII.51})$$

что после интегрирования в пределах от $\varphi_0=0$ до φ_0 дает

$$B = B_0 \exp \left[-\frac{\int_0^{\varphi_0} q_0 d\varphi_0 + C' \varphi_0 (\varphi_N - \varphi_0/2)}{RT\Gamma_\infty} \right], \quad (\text{VII.52})$$

где B_0 — значение B при $\varphi_0=0$.

При помощи уравнений (VII.47) и (VII.52) можно рассчитать зависимость θ от потенциала электрода при различных концентрациях органического вещества, а затем по формуле (VII.44) рассчитать соответствующие кривые заряда. На рис. 69 приведено сопоставление рассчитанных таким образом q , E -кривых с данными, полученными интегрированием экспериментальных кривых емкости кадмиевого электрода в 0,1 н. KF с различными добавками *n*-пропилового спирта. Хорошее согласие между расчетом и опытом указывает на правильность основных допущений теории.

На электродах из платиновых металлов адсорбция органических веществ, как правило, носит необратимый характер и сопровождается разрывом C—H- и даже C—C-связей. Поэтому описанные модельные представления о строении двойного слоя в присутствии органических соединений к электродам из этих металлов не применимы.

Глава VIII ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Если через электрохимическую цепь протекает электрический ток I , то напряжение на концах цепи E_I не равно ее э. д. с., т. е. $E_I \neq E_{I=0}$. Причем если цепь работает как источник тока, который расходует свою энергию на внешней нагрузке, то $E_I < E_{I=0}$, а если цепь работает как электролизер, т. е. использует подаваемую извне электрическую энергию для осуществления химических превращений веществ, то $E_I > E_{I=0}$. Реализуемая мощность источника тока IE_I оказывается меньше его теоретической максимальной мощности $IE_{I=0}$; расходуемая при проведении электролиза мощность IE_I больше теоретически необходимой $IE_{I=0}$. Таким образом, к. п. д. при работе электрохимических систем меньше 100%.

Абсолютная разность $E_I - E_{I=0}$ складывается, во-первых, из омического падения напряжения внутри электрохимической ячейки (между катодом и анодом) $E_{\text{ом}} = IR_{\text{цепи}}$ ($R_{\text{цепи}}$ — внутреннее сопротивление

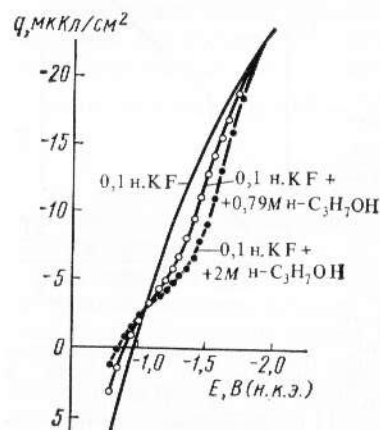
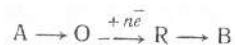


Рис. 69. Зависимость заряда поверхности кадмиевого электрода от его потенциала в различных растворах

ние цепи), и, во-вторых, из поляризаций катода ΔE_K и анода ΔE_A . Поляризация каждого из электродов представляет собой изменение гальвани-потенциала на границе электрод — раствор по сравнению с его равновесным значением, вызванное прохождением электрического тока. Электрический ток, в свою очередь, связан с протеканием электродного процесса (фарадеевский ток) и с зарядением двойного слоя (ток зарядения). Если свойства поверхностного слоя не изменяются во времени, то протекающий через электрод ток определяется только скоростью самого электродного процесса и размерами электрода. В этих условиях плотность тока $i = I/s$ (s — поверхность электрода) служит мерой скорости электрохимической реакции. Поляризация электрода обусловлена конечной скоростью электрохимического процесса, а потому она является некоторой функцией плотности тока: $\Delta E = \Delta E(i)$. Функциональная зависимость ΔE от i (или i от ΔE) называется поляризационной характеристикой. Задача электрохимической кинетики заключается в установлении общих закономерностей, которым подчиняются поляризационные характеристики, для сознательного регулирования скорости электродных процессов. Эта задача чрезвычайно важная, поскольку уменьшение поляризации при заданной плотности тока позволяет существенно повысить к. п. д. использования электрохимических систем.

В отличие от обычной гомогенной химической реакции, протекающей во всех точках объема раствора, где есть реагирующие вещества, электрохимическая реакция идет на границе раздела между электродом и раствором, т. е. является реакцией гетерогенной. Отсюда следует, что любой электродный процесс всегда имеет ряд последовательных стадий: сначала реагирующее вещество должно подойти к электроду, затем должна произойти собственно электрохимическая стадия, связанная с переносом электронов или ионов через границу раздела фаз (стадия разряда — ионизации), и, наконец, образовавшиеся продукты реакции должны отойти от поверхности электрода, чтобы освободить место для новых порций реагирующего вещества. Первая и третья стадии имеют одинаковые закономерности и называются стадиями массопереноса. Стадии массопереноса и разряда — ионизации присутствуют во всех без исключения электродных процессах. Помимо этих стадий при протекании электродных реакций встречаются также и другие. Так, часто электродные процессы осложняются химическими реакциями в объеме раствора или на поверхности электрода, в которых может участвовать исходное вещество или продукт электрохимической реакции:



Стадия превращения вещества A в вещество O называется предшествующей химической реакцией, а стадия превращения R в B — последующей химической реакцией. Часто электродные процессы осложняются стадией образования новой фазы. Так, при электроосаждении металлов реализуется стадия образования кристаллических зародышей, а при электрохимическом выделении газов — стадия зарождения пу-

зырьков газа. В ходе электрохимического процесса может происходить перемещение частиц по поверхности электрода (стадия поверхностной диффузии) от центров, на которых идет разряд, до некоторых других, где продукты реакции находятся энергетически наиболее выгодно. Если поверхность электрода несет заряд, одинаковый с зарядом реагирующей частицы, то электрическое поле двойного слоя препятствует адсорбции этой частицы и необходимо учитывать стадию вхождения реагирующей частицы в двойной электрический слой.

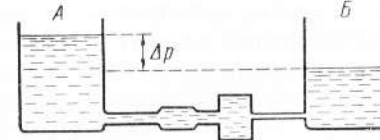


Рис. 70. Гидродинамическая модель многостадийной электрохимической реакции

Скорость процесса, состоящего из ряда последовательных стадий, определяется скоростью самой медленной стадии. Это нетрудно понять, если воспользоваться следующей гидродинамической моделью. Предположим, что два сосуда, заполненных водой, сообщаются между собой через систему последовательно соединенных трубок разного диаметра (рис. 70). Условием равновесия такой системы является равенство уровней воды в сосудах A и B . Если поднять уровень в сосуде A , то возникает перепад давления Δp и вода из сосуда A начинает перетекать в сосуд B . Величина перепада давления Δp аналогична поляризации электрода ΔE в электрохимической системе, а скорость перетекания воды — скорости электродной реакции i . Каждая из соединительных трубок при этом моделирует определенную стадию электрохимического процесса. Скорость перетекания воды из сосуда A в сосуд B определяется пропускной способностью самой узкой трубки, а перепад давления Δp , который складывается из перепадов на каждой из трубок, в основном сосредотачивается также на этой лимитирующей трубке: $\Delta p \approx \Delta p_{\text{лим}}$. Аналогичным образом общая скорость электродного процесса определяется скоростью лимитирующей стадии, а общая поляризация $\Delta E \approx \Delta E_{\text{лим}}$.

Чтобы определить лимитирующую стадию, сравнивают закономерности исследуемого электродного процесса с закономерностями, характерными для различных стадий. При этом для измерения поляризации используют трехэлектродную электрохимическую ячейку (см. рис. 49), позволяющую определить изменение отдельного гальвани-потенциала, а скорость электродного процесса измеряют при помощи приборов, фиксирующих электрический ток. После определения лимитирующей стадии, соответствующим образом изменяя условия электродного процесса, можно изменить его скорость в нужном направлении. Данная стадия оказывается лимитирующей лишь в определенных условиях, и изменение этих условий (например, изменение поляризации) может привести к смене лимитирующей стадии. После этого варьирование параметра, от которого сильно зависела скорость электродного процесса, может перестать оказывать на нее заметное влияние.

Таким образом, чтобы управлять скоростью электрохимических процессов, необходимо определить лимитирующую стадию и знать закономерности, которым она подчиняется.

2. ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА В УСЛОВИЯХ ЛИМИТИРУЮЩЕЙ СТАДИИ МАССОПЕРЕНОСА

Перенос реагирующих веществ в условиях электрохимической реакции может осуществляться по трем механизмам. Основным механизмом является молекулярная диффузия, т. е. перемещение частиц вещества под действием градиента концентрации. При прохождении через границу электрод — раствор электрического тока концентрация реагирующих веществ у поверхности падает и одновременно растет концентрация продуктов реакции. Возникают градиенты концентрации, которые приводят к диффузии разряжающегося вещества из объема раствора к электроду, а продуктов реакции — от поверхности электрода в объем раствора или в объем металлической фазы (например, при образовании амальгамы в ходе разряда ионов Tl^+ на ртутном электроде). Поскольку концентрационные изменения вблизи поверхности электрода всегда сопутствуют протеканию электрохимической реакции, то молекулярная диффузия наблюдается во всех без исключения электродных процессах, тогда как другие механизмы массопереноса могут накладываться на процесс диффузии или же отсутствовать вовсе. Поэтому раздел электрохимической кинетики, в котором рассматриваются закономерности стадии массопереноса, называют диффузионной кинетикой.

Второй механизм массопереноса — миграция — связан с перемещением заряженных частиц под действием электрического поля, которое создается за счет омического падения потенциала при прохождении через раствор электрического тока. При протекании катодных процессов миграция ускоряет доставку к поверхности электрода катионов и замедляет подвод анионов. На перемещении незаряженных частиц механизм миграции в первом приближении не отражается*. Создавая избыток постороннего индифферентного электролита (фона), можно резко уменьшить омическое падение потенциала в растворе и тем самым элиминировать миграцию.

Третий механизм массопереноса — конвекция, т. е. перенос вещества вместе с потоком движущейся жидкости. В естественных условиях конвекция возникает в результате градиента плотности раствора, который, в свою очередь, является следствием концентрационных изменений в поверхностном слое или связан с разогреванием при электродном пространстве при прохождении электрического тока. Естественная конвекция может быть вызвана также выделением газообразных продуктов электродных реакций. Искусственную конвекцию создают перемешиванием электролита или вращением самого электрода. Конвекция не может устранить диффузию, так как по мере приближения к электроду скорость движения жидкости относительно его поверхности падает, а градиент концентрации возрастает. Поэтому чем ближе к поверхности, тем большую роль в процессе массопереноса играет диффузионный механизм.

* Это справедливо, если можно пренебречь переносом обычно полярных нейтральных молекул вместе с сольватными оболочками ионов, возникающих в результате реакции.

Предположим, что созданием специальных условий электролиза устранены миграция и конвекция, а диффузия реагирующего вещества происходит только вдоль одной координаты x , перпендикулярной поверхности электрода. В этих условиях количество вещества, диффундирующее через единичную площадку в единицу времени, т. е. п о т о к д и ф ф у з и и, определяется формулой

$$i_d = -D \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (\text{VIII.1})$$

где D — коэффициент диффузии. Совместим эту площадку с поверхностью электрода ($x=0$) и предположим, что все вещество, подошедшее к электроду, сразу же вступает в электрохимическую реакцию. Это предположение эквивалентно тому, что лимитирующей стадией является стадия массопереноса (диффузии). В этих условиях в соответствии с законом Фарадея получаем

$$i = -nF(j_d)_{x=0} = nFD \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0}. \quad (\text{VIII.2})$$

Знак «—» перед $nF(j_d)_{x=0}$ выбран в соответствии с допущением, что катодный ток положителен.

Уравнение (VIII.2) называется первым основным уравнением диффузионной кинетики. Оно связывает скорость электродного процесса с распределением концентрации вблизи поверхности электрода. Второе основное уравнение диффузионной кинетики — уравнение Нернста, которое справедливо при протекании электрического тока, так как само электродное равновесие при этом не нарушается. Неравновесным в условиях лимитирующей стадии переноса оказывается некоторый слой раствора (или слой амальгамы) вблизи поверхности электрода, в котором концентрация реагирующих веществ изменяется от значения c_i^0 в объеме до c_i^s — у поверхности (так называемый д и ф ф у з и о н н ы й с л о й, который следует отличать от диффузной части двойного слоя). Чтобы определить потенциал электрода при протекании тока, в уравнение Нернста подставляют концентрацию реагирующего вещества у поверхности электрода. Таким образом, если процесс идет на электроде первого рода, то

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_i^s. \quad (\text{VIII.3})$$

Если же электродный процесс типа $O + n\bar{e} \rightleftharpoons R$ сопровождается образованием продукта R , диффундирующего в глубь раствора или в глубь металлической фазы (при образовании амальгамы), то

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O^s}{c_R^s}. \quad (\text{VIII.4})$$

Именно отличие концентрации c_i^s от c_i^0 и вызывает сдвиг потенциала от его равновесного значения E_p . Например, для электрода первого рода

$$\Delta E = E - E_p = \left(E^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_i^s \right) - \left(E^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_i^0 \right) = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_i^s}{c_i^0}. \quad (\text{VIII.5})$$

Поэтому поляризация ΔE в условиях лимитирующей стадии массопереноса называется концентрационной поляризацией.

Для нахождения величин c_i^s необходимо знать распределение концентрации реагирующих веществ вблизи поверхности плоского электрода, т. е. функцию $c_i(x)$. Обычно полагают, что $c_i^s = c_i(x=0)$, хотя величина c_i^s представляет собой концентрацию вещества i на границе диффузионного слоя и диффузионной части двойного слоя. Если, однако, концентрация электролита фона $\geq 0,1$ г-экв/л, то толщина диффузионной части двойного слоя существенно меньше толщины диффузионного слоя и ошибка, вносимая допущением $c_i^s = c_i(x=0)$, оказывается незначительной.

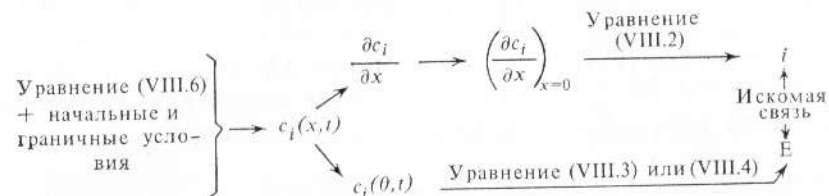
Таким образом, первое и второе основные уравнения диффузионной кинетики связывают ток и концентрационную поляризацию с распределением концентрации реагирующих веществ вблизи поверхности электрода. Чтобы найти это распределение, необходимо решить дифференциальное уравнение (или систему дифференциальных уравнений) вида

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}. \quad (\text{VIII.6})$$

Соотношение (VIII.6) известно под названием 2-го закона диффузии Фика; при лимитирующей стадии массопереноса оно играет роль третьего основного уравнения диффузионной кинетики.

Общий путь нахождения поляризационной характеристики в условиях диффузионной кинетики состоит в следующем. Исходным служит уравнение (VIII.6) или система такого рода уравнений, записанная для различных компонентов i . Для решения каждого из таких уравнений необходимо задать одно начальное и два граничных условия, которые определяются способом проведения эксперимента. Так, например, задавая при помощи специального электронного прибора — потенциостата — импульс потенциала в соответствии с уравнениями (VIII.3) или (VIII.4), контролируют зависимость поверхностной концентрации $c_i(x=0)$ от времени. Другое граничное условие, соответствующее $x \rightarrow \infty$, определяется заданными объемными концентрациями реагирующих веществ c_i^0 . В результате решения уравнения (VIII.6) получают зависимость $c_i(x, t)$. Дифференцированием этой зависимости по x находят градиент концентрации $\partial c_i / \partial x$, а затем его частное значение у поверхности электрода $(\partial c_i / \partial x)_{x=0}$. После этого по уравнению (VIII.2) можно рассчитать плотность тока i . С другой стороны, из частного значения функции $c_i(x, t)$ при $x=0$, используя уравнение (VIII.3) или (VIII.4) (в зависимости от типа электродного процесса), рассчитывают потенциал электрода E , соответствующий току i . Таким образом, устанавливается связь между током и потенциалом, т. е. поляризационная кривая. В ряде наиболее простых случаев зависимость i от E можно получить в аналитическом виде, но для более сложных граничных условий связь между током и потенциалом получается в параметрическом или графическом виде.

Описанный общий путь решения задач диффузионной кинетики можно пояснить схемой:



Рассмотрим решение задач диффузионной кинетики на простейшем примере, когда процесс электроосаждения металла лимитируется стационарной диффузией ионов этого металла к поверхности электрода. Условия стационарной диффузии можно реализовать в системе, приведенной на рис. 71. Серебряный электрод впаян в конец капиллярной трубки длиной δ , которая соединяется с большим сосудом, содержащим основную часть электролита $\text{AgNO}_3 + \text{KNO}_3$. Избыток KNO_3 устраняет эффект миграции, а капиллярная трубочка, в которой локализуется диффузионный слой, предотвращает естественную и искусственную конвекцию в этом слое. С другой стороны, благодаря размешиванию раствора в большом сосуде концентрация ионов Ag^+ у правого конца капиллярной трубочки остается постоянной и равной $c_{\text{Ag}^+}^0$ (так как количеством разрядившихся ионов Ag^+ можно пренебречь по сравнению с общим количеством этих ионов в растворе). Стационарная диффузия предполагает, что $\partial c_i / \partial t = 0$. Следовательно, согласно уравнению (VIII.6) в условиях стационарной диффузии $\partial^2 c_i / \partial x^2 = 0$ и

$$\frac{dc_i}{dx} = \text{const} = \frac{c_i^0 - c_i^s}{\delta}. \quad (\text{VIII.7})$$

Таким образом, используя уравнение (VIII.2), получаем

$$i = nFD_i \frac{c_i^0 - c_i^s}{\delta}. \quad (\text{VIII.8})$$

Из соотношения (VIII.8) следует, что катодный ток может расти лишь до некоторого предела, когда концентрация c_i^s обращается в нуль. Этот предельный диффузионный ток равен

$$i_d = nFD_i c_i^0 / \delta. \quad (\text{VIII.9})$$

Делением уравнения (VIII.8) на (VIII.9) получаем формулу

$$c_i^s / c_i^0 = 1 - i / i_d. \quad (\text{VIII.10})$$

подстановка которой в уравнение (VIII.5) дает

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_d} \right). \quad (\text{VIII.11})$$

Уравнение (VIII.11) дает аналитическое выражение для искомой связи между током и поляризацией. Однако удобнее выразить зави-

симось i от ΔE в явном виде:

$$i = i_a \left[1 - \exp \left(\frac{nF}{RT} \Delta E \right) \right]. \quad (\text{VIII.12})$$

Из уравнения (VIII.12) следует, что при $\Delta E = 0$ $i = 0$; при больших отрицательных ΔE ток $i \rightarrow i_a$, а при малых отклонениях от равновесия, когда $|\Delta E| \ll \frac{RT}{nF}$,

$$i \approx i_a \left(1 - 1 - \frac{nF}{RT} \Delta E \right) = - \frac{i_a nF}{RT} \Delta E. \quad (\text{VIII.13})$$

Наконец, при больших положительных ΔE согласно уравнению (VIII.12) следует ожидать неограниченного экспоненциального роста анодного тока*. Общий вид поляризационной кривой, рассчитанной

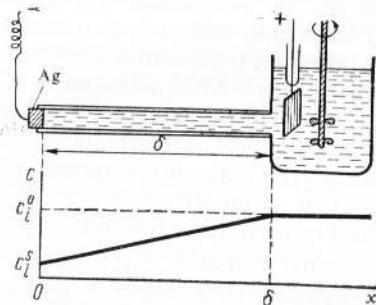


Рис. 71. Схема ячейки и распределения концентрации реагирующего вещества в диффузионном слое при стационарной диффузии

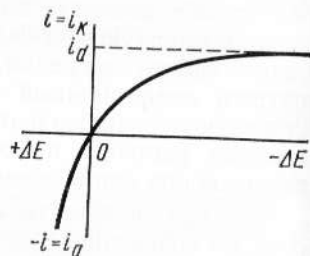


Рис. 72. Зависимость тока от концентрационной поляризации при разряде ионов металла на одноименном металле

по уравнению (VIII.12), представлен на рис. 72. Безграничное увеличение анодного тока при больших $\Delta E > 0$ предполагает также безграничный рост поверхностной концентрации ионов металла c_i^s в процессе анодного растворения электрода. В реальных системах рост анодного тока ограничен насыщением раствора продуктами электролиза (в рассмотренном примере растворимостью AgNO_3). Что же касается предельного катодного тока, то этот теоретический вывод хорошо подтверждается экспериментальными данными.

С практической точки зрения условия проведения электродного процесса в условиях стационарной диффузии без размешивания (см. рис. 71) оказываются неприемлемыми. Это обусловлено чрезвычайно длительным (в течение многих часов) установлением стационарного состояния. Поэтому на практике электродный процесс осуществляют или в стационарных условиях при размешивании электролита, или в нестационарных условиях. В изучении электрохимической кинетики

* По условию выбора знаков анодный ток соответствует отрицательным значениям i .

при первом способе осуществления электродного процесса большую роль играет метод вращающегося дискового электрода, а при втором способе — полярографический метод и группа релаксационных методов.

3. МЕТОД ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ДИСКОВОГО ЭЛЕКТРОДА

Рабочей частью вращающегося дискового электрода (рис. 73) служит металлический диск, который впрессован (или впаян) в изолирующую оболочку. Оболочка вместе с диском приводится во вращение при помощи электромотора, причем вращение происходит вокруг оси, проходящей вертикально точно через центр диска. Диск через металлический токоотвод поляризуется от внешнего источника тока.

При вращении электрода жидкость, соприкасающаяся с центром диска, отбрасывается к его краям, а снизу к центру электрода подходят новые потоки раствора. Согласно гидродинамической теории в этих условиях при ламинарном режиме размешивания вблизи вращающегося дискового электрода образуется граничный слой постоянной толщины $\delta_{гр}$, в котором происходит монотонное изменение скорости движения жидкости относительно поверхности электрода. Чем ближе к поверхности электрода, тем меньше скорость потока жидкости относительно диска и тем большую роль в подводе реагирующих веществ и в отводе продуктов реакции играет диффузия. Таким образом, распределение концентрации реагирующих веществ у поверхности вращающегося дискового электрода обусловлено диффузией в движущейся жидкости. Функция $c_i(x)$, получающаяся в результате решения соответствующего дифференциального уравнения, не может быть представлена в аналитическом виде и обычно записывается в форме быстро сходящегося ряда. Если продифференцировать эту функцию, а затем частное значение производной $(\partial c_i / \partial x)_{x=0}$ подставить в уравнение (VIII.2), то получается формула

$$i = 0,62 \cdot 10^5 n F D_i^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} (c_i^0 - c_i^s), \quad (\text{VIII.14})$$

где ω — угловая скорость вращения электрода; ν — кинематическая вязкость раствора. Коэффициент $0,62 \cdot 10^5$ соответствует размерностям $[i] = \text{А/м}^2$; $[D_i] = [\nu] = \text{м}^2/\text{с}$; $[c_i] = \text{моль/м}^3$ и $[\omega] = \text{рад/с}$. Уравнение (VIII.14) справедливо при избытке фонового электролита, когда можно не учитывать эффект миграции. Теоретическая точность уравнения (VIII.14) составляет $\sim 3\%$, но практически из-за наличия краевых эффектов, которые немного завышают измеряемые токи, согласие

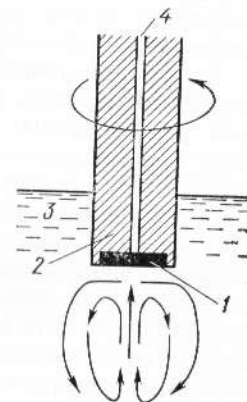


Рис. 73. Схема вращающегося дискового электрода:

1 — основной металл электрода; 2 — изолирующая оболочка электрода; 3 — раствор; 4 — токоотвод

формулы (VIII.14) с экспериментальными данными оказывается даже еще лучше (~1%).

При больших катодных поляризациях, когда $c_i^s \rightarrow 0$, ток достигает своего предельного значения:

$$i_d = 0,62 \cdot 10^5 nFD_i^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} c_i^0. \quad (\text{VIII.15})$$

Делением уравнения (VIII.14) на (VIII.15) можно снова получить формулу (VIII.10), а затем уравнение поляризационной кривой (VIII.12). Таким образом, перемешивание электролита не нарушает формы поляризационной кривой в условиях лимитирующей стадии массопереноса, но значительно повышает измеряемые токи и резко сокращает время установления стационарного состояния (от многих часов до долей секунды).

Благодаря точному математическому соотношению для плотности тока вращающийся дисковый электрод широко применяется при решении разнообразных практических задач. Так, зависимость предельного диффузионного тока от концентрации реагирующего вещества используется в аналитической химии. При помощи вращающегося дискового электрода можно определить число электронов n , участвующих в электродном процессе. Это особенно важно при установлении механизма электродных реакций, в которых участвуют органические вещества. При определении n обычно сравнивают предельные диффузионные токи для исследуемого вещества и для какого-либо другого близкого по строению (а следовательно, и по величине D_i) вещества, механизм электровосстановления которого известен. Некоторые различия в коэффициентах диффузии при этом не играют роли, так как n имеет только целочисленные значения. Если же величина n известна, то уравнение (VIII.15) может быть использовано для точного расчета коэффициента диффузии реагирующего вещества.

При помощи вращающегося дискового электрода можно установить природу лимитирующей стадии электродного процесса. Так, если наиболее медленной стадией является стадия массопереноса, то ток прямо пропорционален $\sqrt{\omega}$. Если же лимитирующая стадия не связана с подводом или отводом реагирующего вещества, то ток не зависит от скорости вращения электрода. В ряде систем при увеличении ω удается наблюдать переход от лимитирующей стадии массопереноса к замедленной стадии разряда или к замедленной гетерогенной химической реакции. В этих условиях по зависимости тока от ω можно установить порядок гетерогенной реакции p и ее предельную скорость i_{np} при заданном потенциале электрода. Действительно,

$$i_{np} = k (c_i^0)^p, \quad (\text{VIII.16})$$

а измеряемый ток

$$i = k (c_i^s)^p. \quad (\text{VIII.17})$$

Разделив уравнение (VIII.17) на (VIII.16) и подставив вместо отношения c_i^s/c_i^0 выражение (VIII.10), получаем

$$\frac{i}{i_{np}} = \left(1 - \frac{i}{i_d}\right)^p = \left(1 - \frac{i}{a\sqrt{\omega}}\right)^p, \quad (\text{VIII.18})$$

где $a = 0,62 \cdot 10^5 nFD_i^{2/3} \nu^{-1/6} c_i^0$. Уравнение (VIII.18) можно переписать в логарифмической форме:

$$\lg i = \lg i_{np} + p \lg \left(1 - \frac{i}{a\sqrt{\omega}}\right). \quad (\text{VIII.19})$$

Согласно уравнению (VIII.19) зависимость $\lg i$ от $\lg(1 - i/a\sqrt{\omega})$ представляет собой прямую линию, наклон которой дает порядок реакции p , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $\lg i_{np}$.

В 1958 г. А. Н. Фрумкин и Л. Н. Некрасов предложили новый вариант вращающегося электрода — вращающийся дисковый электрод с кольцом (рис. 74). Электрически диск и кольцо независимы, так как разделены тонкой прокладкой из изолирующего материала, а механически они представляют единое целое и вращаются вокруг общей оси. Продукты реакции, образующиеся на диске, затем вместе с потоком жидкости проходят мимо кольца и могут быть зафиксированы на нем при помощи токов восстановления или окисления. Если продукт реакции устойчив, то отношение тока на кольце I_k к току на диске I_d дает некоторый коэффициент N , который определяется только радиусами диска и кольца (внутренним и внешним). Если же продукт реакции неустойчив, то отношение $I_k/I_d < N$, поскольку часть продукта за счет химических превращений оказывается электрохимически неактивной. Легко понять, что отношение I_k/I_d тем меньше, чем больше константа неустойчивости и чем меньше скорость вращения электрода. Количественная теория вращающегося дискового электрода с кольцом на основе экспериментальной зависимости I_k/I_d от ω позволяет рассчитать константы неустойчивости промежуточных продуктов и выявить их природу. Такая информация оказывается чрезвычайно важной при изучении кинетики и механизма сложных многостадийных электрохимических реакций.

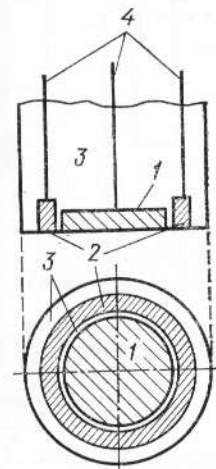


Рис. 74. Рабочая часть вращающегося дискового электрода с кольцом в разрезе и с торца: 1 — диск; 2 — кольцо; 3 — тefлоновая оболочка; 4 — токоотводы

4. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

Основой полярографического метода является ртутный капельный электрод (рис. 75). Он состоит из длинного узкого капилляра, на конце которого периодически образуются и отрываются небольшие ртутные капли (диаметром около 1—2 мм). Поляризация капли осуществляется относительно большого ртутного электрода на дне ячейки, а потенциал измеряется по отношению к постоянному электроду сравнения (обычно это нормальный или насыщенный каломельный электрод). Ток в цепи капельного электрода оказывается функцией времени. Поэтому при измерениях ток усредняют по периоду капанья электрода. Зависимость среднего тока \bar{I} от потенциала E называется п о л я р о -

граммой. Полярографический метод был предложен в 1922 г. Я. Гейровским. В дальнейшем этот метод многократно видоизменялся и получил очень широкое распространение.

Рассмотрим основные соотношения полярографического метода. Решение уравнения (VIII.6), справедливого для большого плоского

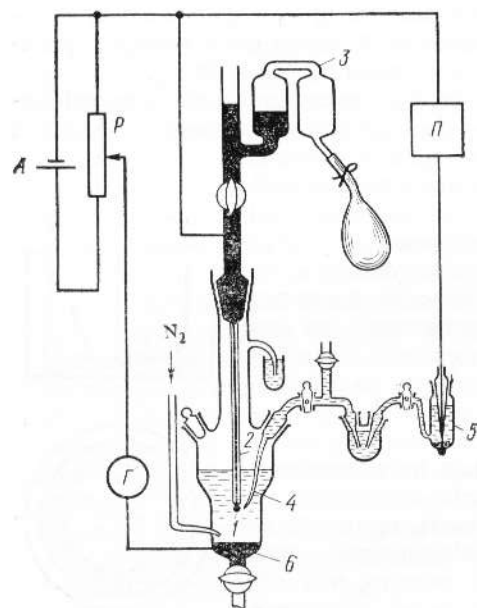


Рис. 75. Принципиальная схема полярографической установки:

А — аккумулятор; Р — делитель напряжения; П — потенциометр; Г — гальванометр; 1 — растущая ртутная капля; 2 — капилляр; 3 — система для регулирования высоты ртутного столба; 4 — раствор электролита; 5 — электрод сравнения; 6 — вспомогательный ртутный электрод

электрода, при наличии избытка фона и при следующих начальном и граничных условиях:

$$c_i(x, 0) = c_i^0; \quad c_i(\infty, t) = c_i^0; \quad c_i(0, t) = c_i^s = \text{const}$$

(т. е. $E = \text{const}$) приводит к выражению:

$$c_i(x, t) = c_i^0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{D_i t}} \exp(-z^2) dz. \quad (\text{VIII.20})$$

Дифференцируя уравнение (VIII.20) по x и подставляя частное значение этой производной при $x=0$ в уравнение (VIII.2), получают

$$i = nFD_i \frac{c_i^0 - c_i^s}{\sqrt{\pi D_i t}}. \quad (\text{VIII.21})$$

Сравнивая формулы (VIII.21) и (VIII.8), приходим к выводу, что выражение $\delta_{\text{эфф}} = \sqrt{\pi D_i t}$ в условиях нестационарной диффузии при $E = \text{const}$ играет роль эффективной толщины диффузионного слоя. Физический смысл величины $\delta_{\text{эфф}}$ можно пояснить при помощи рис. 76, на котором приведены рассчитанные по уравнению (VIII.20) зависимости $c_i(x, t)$ от x . Если радиус ртутной капли $r \gg \delta_{\text{эфф}}$, то формулу

(VIII.21), полученную для плоского электрода, можно в первом приближении использовать для расчета плотности тока и на сферическом электроде.

Чтобы рассчитать поверхность растущей капли, записывают два выражения для массы капли:

$$Q = \rho \frac{4}{3} \pi r^3 = mt, \quad (\text{VIII.22})$$

где ρ — плотность ртути; m — скорость вытекания ртути из капилляра. Из соотношения (VIII.22) следует, что радиус растущей сферы $r = (3mt/4\pi\rho)^{1/3}$, а ее поверхность

$$s = 4\pi r^2 = 4\pi (3mt/4\pi\rho)^{2/3}. \quad (\text{VIII.23})$$

Из уравнений (VIII.21) и (VIII.23) можно получить выражение для тока, текущего на сферический электрод:

$$I = is = 4 \sqrt{\pi} (3/4 \pi\rho)^{2/3} nFD_i^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} (c_i^0 - c_i^s). \quad (\text{VIII.24})$$

Формула (VIII.24) является приближенной, так как не учитывает влияния роста капли на толщину диффузионного слоя. В действительности реальная толщина диффузионного слоя оказывается меньше,

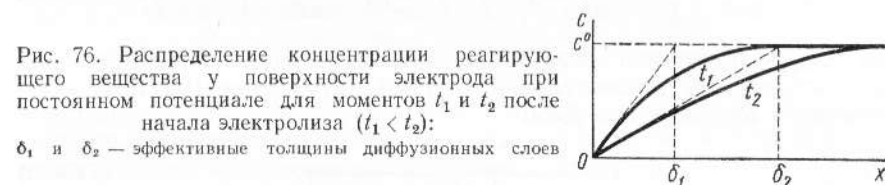


Рис. 76. Распределение концентрации реагирующего вещества у поверхности электрода при постоянном потенциале для моментов t_1 и t_2 после начала электролиза ($t_1 < t_2$): δ_1 и δ_2 — эффективные толщины диффузионных слоев

чем рассчитанная для неподвижного электрода, поскольку поверхность капли движется навстречу фронту диффузии. Для получения правильного результата в формулу (VIII.24) нужно ввести дополнительный коэффициент, равный $\sqrt{7/3} \approx 1,525$ (Д. Илькович, 1934). Таким образом, при 25°C , когда $\rho = 13,534 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, выражение для тока, текущего на ртутный капельный электрод, принимает вид

$$I = 7,34 \cdot 10^{-3} nFD_i^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} (c_i^0 - c_i^s), \quad (\text{VIII.25})$$

где коэффициент $7,34 \cdot 10^{-3}$ соответствует следующим размерностям: $[I] = \text{А}$; $[nF] = \text{Кл/моль}$; $[D_i] = \text{м}^2/\text{с}$; $[m] = \text{кг/с}$; $[t] = \text{с}$ и $[c_i] = \text{моль/м}^3$. Чтобы определить среднюю величину тока за период капанья τ , воспользуемся уравнением

$$\bar{I} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau I(t) dt = \frac{A}{\tau} \int_0^\tau t^{1/6} dt = \frac{6A}{7} \frac{\tau^{7/6}}{\tau} = \frac{6}{7} A\tau^{1/6},$$

где константа A объединяет все величины, не зависящие от времени. Таким образом,

$$\bar{I} = 6,29 \cdot 10^{-3} nFD_i^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} (c_i^0 - c_i^s). \quad (\text{VIII.26})$$

В соответствии с уравнением (VIII.26) ток \bar{I} можно связать с массопереносом как реагирующего вещества O, так и продукта реакции R. В последнем случае следует, однако, учитывать, что $c_R^0 = 0$, а диффузия вещества R идет от поверхности электрода и, следовательно, в формуле (VIII.26) нужно изменить знак. Поэтому

$$\bar{I} = 6,29 \cdot 10^{-3} nFD_O^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} (c_O^0 - c_O^s), \quad (\text{VIII.27})$$

$$\bar{I} = 6,29 \cdot 10^{-3} nFD_R^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} c_R^s. \quad (\text{VIII.28})$$

Из уравнений (VIII.27) и (VIII.28) можно легко получить выражение для отношения c_O^s/c_R^s :

$$c_O^s/c_R^s = (D_R/D_O)^{1/2} \cdot (\bar{I}_d - \bar{I})/\bar{I}, \quad (\text{VIII.29})$$

где \bar{I}_d — предельный диффузионный ток, текущий на ртутный капельный электрод, равный

$$\bar{I}_d = 6,29 \cdot 10^{-3} nFD_O^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} c_O^0. \quad (\text{VIII.30})$$

Подстановка выражения (VIII.29) в уравнение (VIII.4) дает

$$E = E^0 + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{D_R}{D_O} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}} \right) = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}} \right), \quad (\text{VIII.31})$$

где $E_{1/2}$ — потенциал полуволны, определяемый только природой окислительно-восстановительной системы. Уравнение (VIII.31) можно решить относительно тока:

$$\bar{I} = \frac{\bar{I}_d}{1 + \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E_{1/2}) \right]}. \quad (\text{VIII.32})$$

Соотношение (VIII.32) называется уравнением катодной полярографической волны Гейровского — Ильковича. Полярограмма, рассчитанная по этому уравнению, представлена на рис. 77. При $E = E_{1/2}$ $\bar{I} = \bar{I}_d/2$; при $E \gg E_{1/2}$ $\bar{I} \rightarrow 0$, а при $E \ll E_{1/2}$ ток $\bar{I} \rightarrow \bar{I}_d$. Таким образом, по опытной полярограмме можно определить потенциал полуволны и предельный диффузионный ток. Поскольку $E_{1/2}$ характеризует исследуемую систему, а \bar{I}_d пропорционален объемной концентрации реагирующего вещества, то полярографический метод открывает широкие возможности для проведения качественного и количественного анализа. Достоинство полярографического метода состоит в том, что он позволяет проводить полный анализ малых количеств сравнительно разбавленных растворов (10^{-4} – 10^{-3} моль/л) и применим к многокомпонентным системам. Полярограмма таких систем представляет собой многоступенчатую кривую (рис. 78), и каждая ее ступенька дает качественную и количественную характеристику соответствующего компонента. Ограничение аналитических возможностей полярографического метода связано с током заряжения двойного электрического слоя. Этот ток вызван увеличением поверхности капли, а следовательно, и суммарного заряда двойного слоя во времени. Поэтому

в реальных условиях не полная высота полярограммы, а лишь часть ее, обусловленная током реакции, пропорциональна концентрации реагирующего вещества. Если ток реакции становится существенно меньше тока заряжения, то точность полярографического метода резко падает.

Полярографический метод может быть использован для выяснения природы лимитирующей стадии. Масса отрывающейся капли $Q_\tau = m\tau$, а потому $\tau = Q/m$ и из уравнения (VIII.30) следует, что предельный

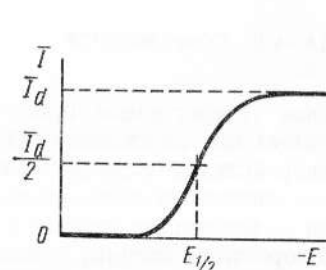


Рис. 77. Идеальная форма полярограммы:

\bar{I}_d — предельный диффузионный ток;
 $E_{1/2}$ — потенциал полуволны

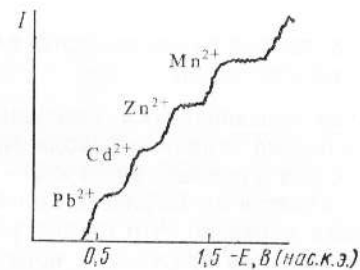


Рис. 78. Полярограмма раствора, содержащего 10^{-3} г-экв/л Pb^{2+} ; Cd^{2+} ; Zn^{2+} ; Mn^{2+} в присутствии 1 н. KCl

диффузионный ток пропорционален \sqrt{m} . Согласно закону Пуазейля, скорость вытекания жидкости (ртути) из цилиндрической трубки пропорциональна приложенному давлению, которое в условиях полярографии можно варьировать, изменяя высоту столба ртути h_{Hg} . Таким образом, $m \sim h_{Hg}$ и если скорость электродного процесса определяется стадией массопереноса, то ток при $E = \text{const}$ прямо пропорционален $\sqrt{h_{Hg}}$. Если же \bar{I}_d не зависит от высоты ртутного столба, то лимитирующая стадия не связана с подводом или отводом реагирующих веществ.

В определенных условиях полярограммы искажаются полярографическими максимумами, высота которых может в десятки и даже сотни раз превышать высоту предельного диффузионного тока. Различают несколько видов максимумов. Максимумы 1-го рода имеют форму четко выраженных пиков и наблюдаются при положительных или отрицательных зарядах поверхности в разбавленных растворах. При повышении концентрации фонового электролита эти максимумы исчезают. Максимумы 2-го рода, наоборот, сильнее выражены в концентрированных растворах фонового электролита. Эти максимумы более пологие, наибольшее значение тока достигается при потенциале нулевого заряда. Максимумы вызваны тангенциальными движениями ртутной поверхности, приводящими к размешиванию раствора и усилению доставки реагирующего вещества к электроду. Тангенциальные движения, вызывающие максимумы 1-го рода, обусловлены разницей в потенциалах, а следовательно, и в пограничных натяжениях различных участков капли, например шейки и дна капли, вследствие

неравноценности линий тока, текущего к этим участкам, и различия в условиях возникновения концентрационной поляризации. Максимумы 2-го рода вызываются механическим размещением ртути: струя ртути движется вертикально вниз до дна капли, а затем загибается. Максимумы 1-го и 2-го рода можно устранить добавлением в раствор органических веществ, которые хорошо адсорбируются на ртути в широкой области потенциалов. Теория полярографических максимумов была развита в работах А. Н. Фрумкина и его школы.

5. ТЕОРИЯ ЗАМЕДЛЕННОГО РАЗРЯДА И ЕЕ СОВРЕМЕННОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Стадия массопереноса присуща любым гетерогенным процессам. В то же время стадия перехода заряженных частиц (электронов или ионов) через границу электрод — раствор (стадия разряда — ионизации) является специфически электрохимической стадией. В настоящее время доказано, что стадия разряда — ионизации любого электродного процесса протекает с конечной скоростью. Теория, описывающая кинетические закономерности переноса заряженных частиц через границу раздела фаз, называется теорией замедленного разряда.

Предположения о медленности электрохимического акта разряда высказывались еще в конце XIX в. Однако впервые в количественной форме применительно к конкретной реакции электрохимического выделения водорода теория замедленного разряда была сформулирована в 1930 г. М. Фольмером и Т. Эрдей-Грузом. В 1933 г. эта теория была усовершенствована А. Н. Фрумкинским, который учел влияние электрического поля двойного слоя на перенос заряженных частиц.

Предположим, что скорость электродного процесса типа



определяется стадией разряда — ионизации. В этих условиях суммарная скорость процесса равна разности скоростей, с которыми реакция (A) идет слева направо и справа налево:

$$i = \vec{i} - \overleftarrow{i}. \quad (VIII.33)$$

При равновесном потенциале, когда $i=0$,

$$\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_0. \quad (VIII.34)$$

Величина i_0 называется током обмена (точнее плотностью тока обмена). Если потенциал отрицательнее равновесного, то $\vec{i} > \overleftarrow{i}$ и через систему протекает катодный ток ($i > 0$). Если же $E > E_p$, то $\overleftarrow{i} > \vec{i}$ и в системе течет анодный ток ($i < 0$). Сдвиг потенциала, обусловленный замедленным протеканием стадии разряда — ионизации, называется перенапряжением, которое принято обозначать буквой η . По определению,

$$\eta = E_p - E, \quad (VIII.35)$$

тогда положительному катодному току соответствует положительное перенапряжение. При лимитирующей стадии разряда — ионизации нарушается само электродное равновесие, так что уравнение Нернста в этих условиях не может быть использовано для расчета E . Для скорости прямого и обратного процессов на основе теории абсолютных скоростей реакции в первом приближении можно записать выражения

$$\vec{i} = nFkc_O^{(адс)} \exp\left(-\frac{\Delta\vec{G}^\ddagger}{RT}\right) \quad (VIII.36)$$

и

$$\overleftarrow{i} = nFkc_R^{(адс)} \exp\left(-\frac{\Delta\overleftarrow{G}^\ddagger}{RT}\right), \quad (VIII.37)$$

где k — константа скорости; $\Delta\vec{G}^\ddagger$ и $\Delta\overleftarrow{G}^\ddagger$ стандартные свободные энергии активации образования активированного комплекса соответственно для катодного и анодного процессов; $c_i^{(адс)}$ — концентрации реагирующих веществ в адсорбированном состоянии, т. е. в плотной части двойного электрического слоя или на границе между плотным и диффузным слоем. Если потенциал в том месте, где находится реагирующая частица, обозначить через ψ_1^* , то $c_i^{(адс)}$ можно рассчитать по формуле Больцмана

$$c_i^{(адс)} = c_i^0 \exp\left(\frac{g_i - z_i F \psi_1}{RT}\right), \quad (VIII.38)$$

где g_i — стандартная свободная энергия специфической адсорбции компонента i ; z_i — заряд компонента с учетом знака; $z_i F \psi_1$ — электростатическая энергия адсорбции компонента.

Для расчета энергии активации рассмотрим зависимость потенциальной энергии системы от пути реакции (рис. 79). При таком рассмотрении величина $\Delta\vec{G}^\ddagger$ представляет собой потенциальную энергию промежуточного состояния (точка A) относительно нулевого уровня начального состояния, а $\Delta\overleftarrow{G}^\ddagger$ — также потенциальную энергию промежуточного состояния, но относительно нулевого уровня конечного состояния. Под путем реакции понимают те параметры или параметр, которые изменяются в ходе электродного процесса.

В течение длительного времени полагали, что изменение потенциальной энергии в ходе электродного процесса связано с растяжением нарушаемых при этом химических связей между атомами в реагирующей частице или между электроактивной частицей и электродом. При такой интерпретации потенциальных кривых путь реакции отождествляется с изменением длины разрывающихся или образующихся связей. Однако эта трактовка является слишком упрощенной. Можно указать ряд электрохимических реакций, в ходе которых не происходит разрыва связей в ионах или молекулах, но которые тем не менее

* В первом приближении полагают, что ψ_1 -потенциал равен потенциалу внешней плоскости Гельмгольца (ψ_0). Однако в условиях специфической адсорбции реагирующих веществ или при их взаимодействии со специфически адсорбированными ионами фонового электролита допущение $\psi_1 \approx \psi_0$ нарушается.

лимитируются стадией разряда — ионизации. К числу таких реакций относится, например, электровосстановление аниона феррицианида



на отрицательно заряженной поверхности ртутного электрода. Хотя в ходе электродного процесса длина связей Fe—CN несколько изменяется, концепция растяжения химических связей не может быть

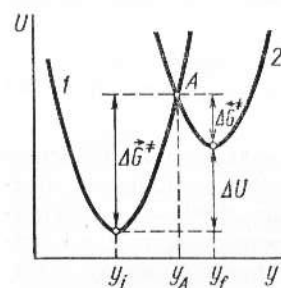


Рис. 79. Зависимость потенциальной энергии реагирующего вещества (1) и продукта реакции (2) от обобщенной координаты растворителя

использована для интерпретации энергии активации этого и других аналогичных процессов. В то же время любая электрохимическая реакция приводит к изменению заряда реагирующих частиц и, следовательно, вызывает перераспределение диполей растворителя, окружающих эти частицы. Такая реорганизация растворителя, как показывают теоретические расчеты, также сопровождается значительным изменением потенциальной энергии, а потому может служить основой для построения кривых потенциальной энергии, в которых путь реакции представляет собой некоторую обобщенную координату (y), характеризующую распределение диполей растворителя. По современным представлениям реорганизация растворителя является определяющим фактором в ходе элементарного акта разряда, хотя в общем случае необходимо рассматривать также энергию растяжения химических связей в реагирующих частицах. Концепция реорганизации растворителя приводит к следующему механизму элементарного акта в стадии разряда — ионизации. Согласно принципу Франка — Кондона, переход электрона без излучения или поглощения квантов энергии возможен лишь при условии, что полные энергии электрона в начальном и конечном состояниях приблизительно одинаковы. Выравнивание электронных уровней начального и конечного состояний происходит под действием тепловых флуктуаций растворителя. Когда в результате этих флуктуаций распределение диполей растворителя в зоне реакции оказывается таким, что оно одновременно соответствует и начальному, и конечному состояниям (см. точку А на рис. 79), то появляется вероятность квантовомеханического (туннельного) перехода электрона из металла на реагирующую частицу. Если такой переход осуществляется, то система переходит на потенциальную кривую конечного состояния и релаксирует по ней до равновесной координаты y_f . Таким образом, в наиболее простых электродных процессах энергия активации обусловлена реорганизацией диполей растворителя, необходимой для квантовомеханического перехода электрона из начального в конечное состояние. Напомним, что точно такой же механизм имеют и простейшие ионные реакции в объеме раствора (см. гл. IV). Характерной особенностью электродных процессов является то, что в них начальный уровень

электрона можно в широком интервале варьировать, изменяя потенциал электрода.

Анализ потенциальных кривых для реакции (А) показывает, что равновесный энергетический уровень начального состояния (окисленной формы О и n электронов в металле) оказывается тем ниже, чем больше сумма $g_O + nF(E - \psi_1)$, а равновесный энергетический уровень конечного состояния (восстановленной формы R) тем ниже, чем больше g_R . Таким образом, изменение разницы этих уровней

$$\delta(\Delta U) = \delta[g_O + nF(E - \psi_1) - g_R]. \quad (\text{VIII.39})$$

Из теории реорганизации растворителя следует, что изменение энергии активации

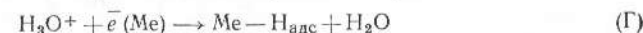
$$\delta(\Delta G^\ddagger) = \alpha \delta(\Delta U), \quad (\text{VIII.40})$$

где α — коэффициент переноса, который должен удовлетворять условию $0 \leq \alpha \leq 1$.

Уравнение (VIII.40) известно как соотношение Брэнстеда, которое было установлено эмпирически для объемных химических реакций (см. гл. IV), связанных с переносом протона от кислоты (BH^+) к основанию (D):



Теория замедленного разряда в своей начальной стадии развития базировалась на закономерностях электродного процесса



Если в качестве основания рассматривать металлический электрод, то реакции (В) и (Г) оказываются полностью аналогичными. Указав на эту аналогию, А. Н. Фрумкин ввел соотношение Брэнстеда в теорию замедленного разряда. Теория реорганизации растворителя позволила обосновать соотношение Брэнстеда как для объемных ионных реакций (см. гл. IV), так и для электродных процессов, лимитируемых стадией разряда — ионизации.

Из уравнений (VIII.39) и (VIII.40) следует

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger + \alpha(g_O - g_R) + \alpha nF(E - \psi_1), \quad (\text{VIII.41})$$

где ΔG_0^\ddagger — стандартное значение энергии активации. После подстановки соотношений (VIII.38) и (VIII.41) в уравнение (VIII.36) получается следующее выражение для тока прямого процесса:

$$\vec{i} = nF c_0^O k_s^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)g_O + \alpha g_R}{RT}\right] \exp\left[\frac{(\alpha n - z_O)F\psi_1}{RT}\right] \exp\left(-\frac{\alpha nFE}{RT}\right), \quad (\text{VIII.42})$$

где $k_s^0 = k \exp(-\Delta G_0^\ddagger/RT)$ — абсолютная гетерогенная константа скорости электрохимической реакции.

Согласно теории реорганизации растворителя, величина k_s^0 зависит только от электродного процесса и природы растворителя, но не зависит от металла электрода. Множитель $\exp\left[\frac{(1-\alpha)g_O + \alpha g_R}{RT}\right]$ пока-

зывает, что скорость стадии разряда тем выше, чем больше энергии специфической адсорбции реагирующих веществ и продуктов реакции. Часто этот множитель объединяют с абсолютной константой k_s^0 , вводя таким образом гетерогенную константу скорости

$$k_s = k_s^0 \exp \left[\frac{(1-\alpha) g_O + \alpha g_R}{RT} \right], \quad (\text{VIII.43})$$

которая характеризует скорость стадии разряда — ионизации с учетом специфического взаимодействия реагирующих веществ и продуктов реакции с поверхностью электрода. Величина k_s поэтому зависит также и от металла электрода. Множитель $\exp \left[\frac{(\alpha n - z_O) F \psi_1}{RT} \right]$ отражает влияние двойного электрического слоя на скорость стадии разряда, причем характер этого влияния зависит от соотношения знаков z_O и ψ_1 . Величина

$$k_s^{(\text{изм})} = k_s \exp \left[\frac{(\alpha n - z_O) F \psi_1}{RT} \right] \quad (\text{VIII.44})$$

называется измеряемой или кажущейся константой скорости электрохимической реакции. С учетом соотношений (VIII.43) и (VIII.44) уравнение (VIII.42) можно записать в виде

$$\vec{i} = n F k_s^{(\text{изм})} c_O^0 \exp \left(- \frac{\alpha n F E}{RT} \right). \quad (\text{VIII.45})$$

Для скорости обратного процесса \vec{i} получается выражение

$$\vec{i} = n F k_s^{(\text{изм})} c_R^0 \exp \left[\frac{(1-\alpha) n F E}{RT} \right] \quad (\text{VIII.46})$$

с тем же самым значением константы скорости $k_s^{(\text{изм})}$, если потенциал E измерен относительно стандартного потенциала E^0 реакции (A).

Поскольку ток обмена $i_0 = \vec{i}(E_p) = \overleftarrow{i}(E_p)$, то суммарный измеряемый ток стадии разряда — ионизации можно представить в виде

$$i = \vec{i} - \overleftarrow{i} = i_0 \left\{ \frac{\vec{i}(E)}{\vec{i}(E_p)} - \frac{\overleftarrow{i}(E)}{\overleftarrow{i}(E_p)} \right\} = \\ = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n F (E_p - E)}{RT} \right] - \exp \left[- \frac{(1-\alpha) n F (E_p - E)}{RT} \right] \right\}$$

и, следовательно,

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[- \frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT} \right] \right\}. \quad (\text{VIII.47})$$

Так как согласно уравнению (VIII.45)

$$i_0 = \vec{i}(E_p) = n F k_s^{(\text{изм})} c_O^0 \exp \left(- \frac{\alpha n F E_p}{RT} \right),$$

а по уравнению Нернста равновесный потенциал, отсчитанный от стандартного потенциала той же самой реакции, равен

$$E_p = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O^0}{c_R^0}, \text{ то}$$

$$i_0 = n F k_s^{(\text{изм})} (c_O^0)^{1-\alpha} (c_R^0)^\alpha \quad (\text{VIII.48})$$

или

$$i_0 = n F k_s^0 \exp \left[\frac{(1-\alpha) g_O + \alpha g_R}{RT} \right] \exp \left[\frac{(\alpha n - z_O) F \psi_1}{RT} \right] (c_O^0)^{1-\alpha} (c_R^0)^\alpha. \quad (\text{VIII.48, а})$$

Соотношения (VIII.47) и (VIII.48) являются основными уравнениями теории замедленного разряда. Рассмотрим более подробно два частных случая уравнения (VIII.47), предполагая, что α и ψ_1 не зависят от η .

1. При $|\eta| \ll \frac{RT}{F} = 25 \text{ мВ}$ экспоненты можно разложить в ряды и, ограничившись двумя первыми членами разложения, получить соотношение

$$i \approx i_0 \frac{nF}{RT} \eta \quad (\text{VIII.49})$$

или

$$\eta \approx \frac{RT}{nF} \cdot \frac{i}{i_0}. \quad (\text{VIII.50})$$

Таким образом, при малых перенапряжениях поляризационная характеристика электродного процесса, лимитируемого стадией разряда — ионизации, линейна. Соотношение (VIII.50) внешне аналогично закону Ома. Величина

$$\theta = \frac{RT}{i_0 n F} \quad (\text{VIII.51})$$

называется сопротивлением стадии разряда — ионизации.

Из уравнения (VIII.50) видно, что отклонение потенциала электрода от его равновесного значения при данном i тем меньше, чем больше ток обмена i_0 . Поэтому электроды сравнения изготавливают на основе систем с большими i_0 . В пределе при $i_0 \rightarrow \infty$ имеем так называемый идеально неполяризуемый электрод, потенциал которого практически не смещается при пропускании тока. Электроды, для которых $i_0 \rightarrow 0$, называют идеально поляризуемыми. Потенциал таких электродов может быть смещен бесконечно малым током.

2. При $\eta \gg \frac{RT}{nF}$ можно пренебречь второй экспонентой в уравнении (VIII.47) и тогда

$$i \approx i_0 \exp \left(\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right). \quad (\text{VIII.52})$$

что указывает на экспоненциальное возрастание тока при больших η . Из уравнения (VIII.52) получаем

$$\ln i \approx \ln i_0 + \frac{\alpha n F}{RT} \eta \quad (\text{VIII.53})$$

или

$$\eta \approx -\frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln i. \quad (\text{VIII.54})$$

Если ввести обозначения $a = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0$ и $b = \frac{2,303 RT}{\alpha n F}$, то уравнение (VIII.54) можно представить в виде

$$\eta = a + b \lg i. \quad (\text{VIII.55})$$

Зависимость типа (VIII.55) была впервые получена И. Тафелем (1905) при изучении выделения водорода из водных растворов кислот и называется уравнением Тафеля. По наклону тафелевской прямой (пря-

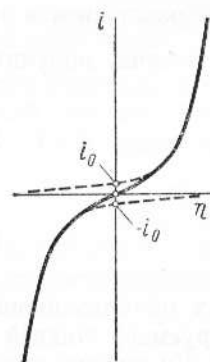


Рис. 80. Поляризационная кривая стадии разряда — ионизации при $\alpha=0,5$ и $\psi_1=\text{const}$

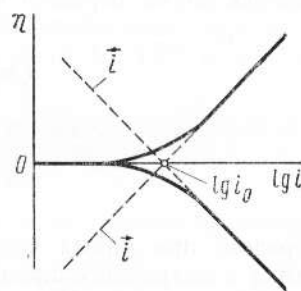


Рис. 81. Поляризационная кривая стадии разряда — ионизации при $\alpha=0,5$ и $\psi_1=\text{const}$ в полулогарифмических координатах

мой в координатах $\eta - \lg i$) легко найти коэффициент переноса α , а затем, учитывая связь a с $\ln i_0$, вычислить i_0 . Например, при выделении водорода на ртути из 0,1 н. HCl при 18°C $a=1,41$ В и $b=0,116$ В. Отсюда находим, что $\alpha=0,5$ и $\lg i_0=-12,15$, т. е. $i_0=7 \cdot 10^{-13}$ А/см².

При больших отрицательных перенапряжениях ($-\eta \gg \frac{RT}{F}$) из уравнения (VIII.47) также вытекает уравнение Тафеля:

$$\eta = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i_0 - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln |i|. \quad (\text{VIII.56})$$

Большие положительные η соответствуют преимущественному протеканию процесса электровосстановления ($O+n\bar{e} \rightarrow R$), а большие отрицательные η (анодные перенапряжения) — преимущественному протеканию процесса электроокисления ($R-n\bar{e} \rightarrow O$).

Проведенный анализ показывает, что поляризационная характеристика стадии разряда — ионизации при $\alpha=\text{const}$ и $\psi_1=\text{const}$ линейна вблизи E_p и имеет экспоненциальный характер при больших положительных и отрицательных η (рис. 80). Поляризационную характеристику удобно представить в полулогарифмическом масштабе (рис. 81). При таком изображении участки, отвечающие большим катодным и анодным перенапряжениям, прямолинейны и их экстраполяция до $\eta=0$ позволяет определить ток обмена. Ток обмена можно найти и независимым способом. Например, ток обмена процесса $Zn^{2+}+2\bar{e} \rightleftharpoons Zn(Hg)$ определяют, используя амальгаму цинка, содержащую радиоактивный изотоп цинка, и наблюдая за изменением во времени радиоактивности немеченного раствора $ZnCl_2$, находящегося в контакте с этой амальгамой. Прямые определения i_0 оказываются в согласии с данными, полученными из электрохимических измерений, что указывает на справедливость уравнений электрохимической кинетики.

6. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СТАДИИ РАЗРЯДА — ИОНИЗАЦИИ

Трудности изучения стадии разряда — ионизации обусловлены тем, что эта стадия сопровождается процессами массопереноса реагирующих веществ и продуктов реакции, которые отражаются на форме поляризационной характеристики. Таким образом, возникает задача внесения поправок на концентрационную поляризацию.

При конечной скорости подвода или отвода реагирующего вещества измеряемый ток по-прежнему представляет собой разность токов прямого и обратного направления:

$$i = \vec{i}_{cm} - \overleftarrow{i}_{cm}. \quad (\text{VIII.57})$$

Но отличие «смешанных» токов \vec{i}_{cm} и \overleftarrow{i}_{cm} от прямого и обратного токов стадии разряда — ионизации (\vec{i} и \overleftarrow{i}) состоит в том, что они пропорциональны концентрациям веществ O и R у поверхности электрода (c_O^s и c_R^s), тогда как токи \vec{i} и \overleftarrow{i} пропорциональны объемным концентрациям c_O^0 и c_R^0 соответственно. Таким образом,

$$\begin{aligned} i &= \vec{i} \frac{c_O^s}{c_O^0} - \overleftarrow{i} \frac{c_R^s}{c_R^0} = i_0 \left\{ \frac{c_O^s}{c_O^0} \frac{\vec{i}(E)}{\vec{i}(E_p)} - \frac{c_R^s}{c_R^0} \frac{\overleftarrow{i}(E)}{\overleftarrow{i}(E_p)} \right\} = \\ &= i_0 \left\{ \frac{c_O^s}{c_O^0} \exp \left[\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] - \frac{c_R^s}{c_R^0} \exp \left[-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT} \right] \right\}, \quad (\text{VIII.58}) \end{aligned}$$

где η — смешанное перенапряжение, обусловленное как концентрационной поляризацией, так и медленностью стадии разряда — ионизации. Входящие в уравнение (VIII.58) концентрации c_O^s и c_R^s являются некоторыми функциями потенциала и времени. Для определения этих функций используются закономерности диффузионной кинетики.

Если энергия активации стадии разряда настолько велика, что при прохождении тока наблюдаются значительные отклонения от равновесия ($\eta \gg \frac{RT}{F} \approx 25$ мВ), то в уравнении (VIII.58) можно пренебречь

вторым членом в фигурных скобках и, следовательно,

$$i = i_0 \frac{c_O^0}{c_O^0} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) = \vec{i} \frac{c_O^0}{c_O^0}. \quad (\text{VIII.59})$$

В условиях стационарной диффузии

$$\frac{c_O^0}{c_O^0} = 1 - \frac{i}{i_d} \quad (\text{VIII.60})$$

[см. уравнение (VIII.10)], а потому

$$i = \vec{i} \left(1 - \frac{i}{i_d}\right) \quad \text{или} \\ \vec{i} = \frac{i i_d}{i_d - i}. \quad (\text{VIII.61})$$

Формула (VIII.61) позволяет рассчитать ток разряда \vec{i} из измеряемого тока i , который можно регистрировать, например, при помощи вращающегося дискового электрода или полярографическим методом*. Таким образом, для электродных процессов с низкими значениями гетерогенных констант ($k_s^{(изм)} \leq 10^{-7}$ м/с) стадия разряда — ионизации может быть изучена обычными методами снятия поляризационных кривых. В качестве примера таких медленных процессов можно привести реакции $\text{H}_3\text{O}^+ + \bar{e} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$ на электродах из ртути, свинца, висмута и кадмия.

Если же энергия активации стадии разряда — ионизации относительно мала и измеряемая константа скорости $k_s^{(изм)}$ превышает 10^{-5} м/с, то поляризационные кривые, измеренные при помощи обычного полярографического метода, практически полностью определяются закономерностями массопереноса и не могут дать количественной информации о кинетике стадии разряда — ионизации. В этих условиях для изучения стадии разряда — ионизации используют так называемые релаксационные методы, основанные на том, что электрохимическую систему выводят из состояния равновесия при помощи импульсов напряжения или тока, а затем следят за ее релаксацией обратно в равновесное или в новое стационарное состояние.

В условиях малых отклонений от состояния равновесия ($|\eta| \ll \frac{RT}{F}$; $\frac{c_i - c_i^0}{c_i^0} = \frac{\delta c_i}{c_i^0} \ll 1$) уравнение (VIII.58) можно преобразовать к виду

$$i \cong i_0 \left(\frac{nF\eta}{RT} + \frac{\delta c_O}{c_O^0} - \frac{\delta c_R}{c_R^0} \right),$$

* Полярографические токи не являются стационарными, а потому формулы (VIII.60) и (VIII.61) в этих условиях оказываются приближенными. Для точного расчета \vec{i} на основе полярографических данных необходимо пользоваться строгой теорией необратимых полярограмм.

откуда следует, что

$$\eta = \frac{RT}{nF} \left(\frac{i}{i_0} - \frac{\delta c_O}{c_O^0} + \frac{\delta c_R}{c_R^0} \right). \quad (\text{VIII.62})$$

Уравнение (VIII.62) лежит в основе всех релаксационных методов. Как следует из этого уравнения, при малых отклонениях от равновесия общее перенапряжение электрохимического процесса η аддитивно складывается из перенапряжения стадии разряда $\eta_p = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{i}{i_0}$ и концентрационной поляризации $\Delta E = \frac{RT}{nF} \left(\frac{\delta c_O}{c_O^0} - \frac{\delta c_R}{c_R^0} \right)$. Но из закономерностей диффузионной кинетики следует, что если сокращать время t между подачей импульса, выводящего систему из равновесия, и регистрацией состояния системы, то концентрационная поляризация уменьшается. В пределе при $t \rightarrow 0$, когда скорость диффузионной стадии стремится к бесконечности [см., например, уравнение (VIII.21)], $\Delta E \rightarrow 0$ и общее перенапряжение $\eta \rightarrow \eta_p = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{i}{i_0}$. Это позволяет определить ток обмена для реакций, скорость которых в обычных условиях, например, в условиях полярографического метода, определяется стадией массопереноса. Как следует из уравнения (VIII.48),

$$\lg i_0 = \lg(nFk_s^{(изм)}) + (1-\alpha) \lg c_O^0 + \alpha \lg c_R^0.$$

Поэтому если измерить i_0 при различных концентрациях c_O^0 , но при $c_R^0 = \text{const}$, а затем построить графическую зависимость $\lg i_0$ от $\lg c_O^0$, то из наклона этой прямолинейной зависимости можно определить коэффициент переноса α , а по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат и равному $[\lg(nFk_s^{(изм)}) + \alpha \lg c_R^0]$, — величину $k_s^{(изм)}$. После этого с учетом строения двойного электрического слоя по уравнению (VIII.44) может быть рассчитана гетерогенная константа скорости k_s .

Рассмотрим принципиальные основы некоторых релаксационных методов.

Импульсный потенциостатический метод. В этом методе при помощи потенциостата потенциал электрода резко смещается от равновесного значения E_p на несколько милливольт и затем поддерживается постоянным (рис. 82, а). Соответствующее изменение тока показано на рис. 82, б. После установления заданного $E = \text{const}$ (в современных потенциостатах это время $\sim 10^{-6} - 10^{-7}$ с) емкость двойного слоя остается постоянной и зависимость i от t определяется только изменением концентрации реагирующих веществ вблизи поверхности электрода. Если $t < 10^{-3}$ с, то зависимость тока от времени подчиняется уравнению

$$i = \frac{\eta}{\theta} (1 - k \sqrt{t}), \quad (\text{VIII.63})$$

где η — заданное смещение потенциала; $\theta = RT/i_0 nF$ — сопротивление стадии разряда — ионизации; k — коэффициент;

$$k = \frac{2i_0}{\sqrt{\pi nF}} \left(\frac{1}{c_O^0 \sqrt{D_O}} + \frac{1}{c_R^0 \sqrt{D_R}} \right). \quad (\text{VIII.64})$$

Таким образом, при достаточно малых t строят графическую зависимость i от \sqrt{t} , экстраполяция которой к $t=0$ определяет θ и тем самым ток обмена исследуемого процесса.

Импульсный гальваностатический метод. В этом методе при помощи специального электронного устройства — гальваностата — на электрод, который до этого находился в состоянии равновесия ($i=0$), подают импульс тока такой же формы, как импульс потенциала на рис. 82, *a*. В результате происходит смещение потенциала относительно его равновесного значения, которое обусловлено: 1) омическим падением потенциала iR (i — высота импульса тока, R — омическое сопротивление раствора); 2) перенапряжением стадии разряда — ионизации; 3) концентрационной поляризацией; 4) заряджением емкости двойного электрического слоя. Омическое падение потенциала можно скомпенсировать при помощи соответствующей измерительной схемы. Можно также в измеряемое без компенсации смещение потенциала внести поправку на iR , заранее определив сопротивление раствора. Для оставшейся части смещения потенциала справедливо уравнение

$$\eta = \theta i [1 + k \sqrt{t} - pC], \quad (\text{VIII.65})$$

где t — время с момента подачи импульса тока (оно должно превышать $5 \cdot 10^{-3}$ с); C — емкость двойного слоя; $p = i_0 \frac{RT}{n^2 F^2} \left(\frac{1}{c_0^0 \sqrt{D_0}} + \frac{1}{c_R^0 \sqrt{D_R}} \right)$; коэффициент k определяется по формуле (VIII.64).

Как следует из уравнения (VIII.65), зависимость η от времени, представленная в координатах $\eta - \sqrt{t}$, дает прямую линию, экстраполяция которой к $\sqrt{t}=0$ определяет $\theta i(1 - pC)$. Если измерения проводятся с концентрациями c_0^0 и c_R^0 порядка 0,01 моль/л, то для от-

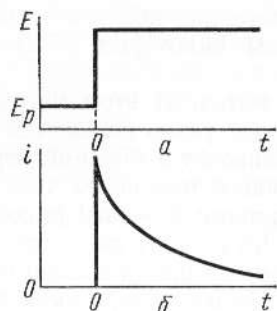


Рис. 82. Зависимость потенциала (а) и тока (б) от времени в импульсном потенциостатическом методе

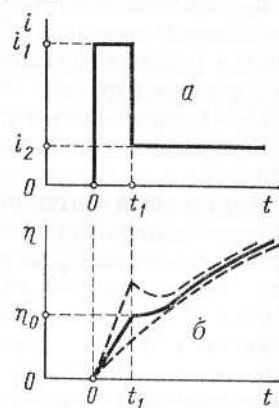


Рис. 83. Зависимость тока (а) и перенапряжения (б) от времени в двухимпульсном гальваностатическом методе

носительно медленных реакций ($k_s^{\text{нзм}} = 2 \cdot 10^{-4}$ м/с) значением pC можно пренебречь по сравнению с единицей. В этих условиях из $\eta_{t \rightarrow 0}$ можно непосредственно определить сопротивление стадии разряда — ионизации $\theta \approx \eta_{t \rightarrow 0} / i$ и, следовательно, ток обмена $i_0 = RT / \theta nF$. Однако

для более быстрых реакций этот метод приводит к заниженным значениям θ и соответственно завышенным токам обмена. Чтобы избежать этой ошибки, необходимо или вводить поправку на заряджение емкости двойного слоя, или использовать более сложную методику, например гальваностатический метод с двумя последовательными импульсами тока.

Изменение тока во времени в двухимпульсном гальваностатическом методе показано на рис. 83, *a*. Первый импульс i_1 длительностью t_1 (порядка нескольких микросекунд) служит для заряджения двойного слоя до потенциала, соответствующего току второго импульса i_2 . Если высота первого импульса подобрана правильно, то регистрируемая кривая $\eta - t$ при $t=t_1$ должна удовлетворять условию $(d\eta/dt)_{t_1} = 0$ (см. сплошную кривую на рис. 83, *b*). Если же высота первого импульса подобрана неправильно, то при $t=t_1$ или $d\eta/dt < 0$ (величина i_1 завышена), или $d\eta/dt > 0$ (величина i_1 занижена). Соответствующие η, t -кривые показаны на рис. 83, *b* пунктирными линиями. После подбора правильной высоты первого импульса i_1 регистрируют перенапряжение η_0 соответствующее $t=t_1$, и повторяют операцию при другой длительности первого импульса. В результате получают экспериментальную зависимость η_0 от t_1 . Эта зависимость должна удовлетворять уравнению

$$\eta_0 = \theta i_2 \left(1 + \frac{2}{3} k \sqrt{t_1} \right), \quad (\text{VIII.66})$$

где i_2 — высота второго импульса; коэффициент k рассчитывается по формуле (VIII.64). Таким образом, экстраполяция линейной зависимости $\eta - \sqrt{t_1}$ к $t_1=0$ позволяет определить сопротивление стадии разряда — ионизации и, следовательно, ток обмена $i_0 = RT / \theta nF$.

Кулоностатический метод. Принцип этого метода состоит в том, что заряд электрода, который до этого находился при равновесном потенциале, резко изменяется на определенную величину Δq . Инжекция в электрохимическую систему заряда Δq достигается соединением электрода с эталонным конденсатором, предварительно заряженным до определенной разности потенциалов. В результате этого потенциал электрода резко смещается относительно E_p на величину $\eta_0 = \Delta q / C$, где C — емкость двойного слоя. Затем по мере протекания электрохимической реакции потенциал постепенно возвращается к своему равновесному значению. Теория кулоностатического метода показывает, что в интервале времени $10^{-6} \text{ с} \leq t \leq 10^{-3}$ зависимость перенапряжения от времени описывается уравнением

$$\eta = \eta_0 \exp(-t/\theta C), \quad (\text{VIII.67})$$

т. е. является линейной в координатах $\ln \eta - t$ (рис. 84). Экстраполяция этой зависимости к $t=0$ дает $\ln \eta_0$ и, следовательно, позволяет определить емкость двойного слоя $C = \Delta q / \eta_0$. После этого из тангенса угла наклона прямой $\text{tg } \beta = 1 / C\theta$ можно рассчитать θ и ток обмена исследуемого процесса.

Метод электродного импеданса. В этом методе на электрод, находящийся при равновесном потенциале, накладывают синусоидальное

напряжение с амплитудой $2 \div 5$ мВ и при помощи моста переменного тока (см. рис. 57) измеряют омическую и емкостную составляющие электродного импеданса (т. е. полного сопротивления по переменному току). При этом электродный импеданс моделируют эквивалентной схемой, представленной на рис. 85, где R_p — сопротивление раствора; $C_{д.с.}$ — емкость двойного слоя; R_s и C_s — зависящие от частоты пере-

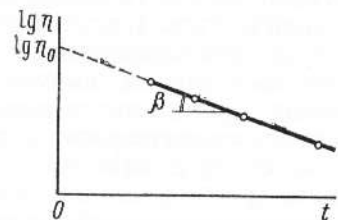


Рис. 84. Зависимость перенапряжения от времени в кулоностаическом методе

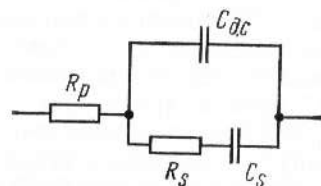


Рис. 85. Эквивалентная электрическая схема электрохимической ячейки:

R_p — сопротивление раствора;
 $C_{д.с.}$ — емкость двойного слоя;
 C_s — емкость; R_s — сопротивление

менного тока компоненты электродного импеданса, которые отражают наличие стадий массопереноса и разряда — ионизации. Сопротивление раствора и емкость двойного слоя измеряют в отдельном эксперименте, когда в растворе содержится только фоновый электролит и электрод ведет себя как идеально поляризуемый. После векторного вычитания величин R_p и $C_{д.с.}$ из суммарного электродного импеданса можно определить экспериментальную зависимость сопротивления R_s от частоты переменного тока. Из теории электродного импеданса следует, что

$$R_s = \theta \left(1 + \frac{k}{4\sqrt{\nu}} \right), \quad (\text{VIII.68})$$

где ν — частота переменного тока, Гц; константа k определяется по формуле (VIII.64). Таким образом, графическая зависимость R_s от $1/\sqrt{\nu}$ представляет собой прямую линию, а ее экстраполяция к $1/\sqrt{\nu} = 0$ дает $R_s = \theta$.

Экстраполяция к бесконечно большой частоте в методе электродного импеданса по своему физическому смыслу аналогична экстраполяции к нулевому времени в других рассмотренных релаксационных методах.

7. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ДВОЙНОГО СЛОЯ И ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА НА ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА И ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ АНИОНОВ

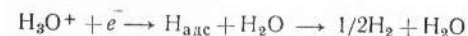
Согласно уравнениям теории замедленного разряда скорость стадии разряда — ионизации зависит от ψ_1 -потенциала. Физически эта зависимость обусловлена двумя факторами: 1) влиянием ψ_1 -потенциала

на концентрацию реагирующих частиц в двойном электрическом слое [см. уравнение (VIII.38)]; 2) влиянием ψ_1 -потенциала на энергию активации электродного процесса [см. уравнение (VIII.41)]. Оба фактора объединены множителем $\exp \left[\frac{(\alpha n - z_0) F}{RT} \psi_1 \right]$, входящим в выражение (VIII.48, а) для тока обмена.

Фундаментальный вывод о зависимости скорости стадии разряда — ионизации от строения двойного электрического слоя был сформулирован в 1933 г. А. Н. Фрумкиным и получил в дальнейшем детальное экспериментальное подтверждение в работах советской электрохимической школы. Строение двойного электрического слоя зависит от состава раствора. Рассмотрим влияние этого фактора на скорость стадии разряда на примере реакции катодного выделения водорода на ртутном электроде, который относится к электродам с высоким водородным перенапряжением, т. е. выделение водорода на этом электроде происходит лишь при больших отклонениях от равновесного водородного потенциала. Поэтому вместо уравнения (VIII.47) для выделения водорода на ртути можно использовать уравнение (VIII.54). Подставив в уравнение (VIII.54) выражение для тока обмена (VIII.48а), получим

$$\eta = \text{const}_1 - \frac{1 - \alpha}{\alpha} \frac{RT}{nF} \ln c_0^0 - \frac{RT}{nF} \ln c_R^0 - \frac{1 - \alpha}{\alpha} \frac{g_0}{nF} - \frac{g_R}{nF} - \left(1 - \frac{z_0}{\alpha n} \right) \psi_1 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln i. \quad (\text{VIII.69})$$

При разряде ионов водорода



$c_0^0 = [\text{H}_3\text{O}^+]$, а $c_R^0 = \text{const}$, поскольку можно принять, что концентрации $\text{H}_{\text{адс}}$ и H_2O практически не зависят от состава раствора. Так как ионы H_3O^+ не адсорбируются специфически на ртути, то $g_0 = 0$. Если далее предположить, что энергия специфической адсорбции продуктов реакции $\text{H}_{\text{адс}}$ и H_2O не зависит от потенциала и состава раствора ($g_R = g_{\text{H}} + g_{\text{H}_2\text{O}} \approx \text{const}$) и учесть, что $z_0 = 1$ и $n = 1$, то уравнение (VIII.69) упрощается:

$$\eta = \text{const}_2 + \frac{1 - \alpha}{\alpha} \psi_1 - \frac{1 - \alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{RT}{\alpha F} \ln i. \quad (\text{VIII.70})$$

Рассмотрим разряд ионов водорода из раствора 1,1-валентного электролита при отсутствии специфической адсорбции ионов раствора. Такому условию отвечает раствор $\text{HCl} + \text{KCl}$, поскольку при больших отрицательных зарядах поверхности, при которых исследуется выделение водорода на ртути, ионы Cl^- специфически не адсорбируются; небольшой специфической адсорбцией ионов K^+ на ртути можно практически пренебречь. Поэтому для ψ_1 -потенциала можно воспользоваться следующим уравнением теории двойного слоя:

$$\psi_1 \approx \psi_0 \approx \text{const}_3 + \frac{RT}{F} \ln c, \quad (\text{VIII.71})$$

где $c=[\text{HCl}]+[\text{KCl}]$, и уравнение (VIII.70) привести к виду

$$\eta \approx \text{const} + \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln \frac{c}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i. \quad (\text{VIII.72})$$

Представляют интерес следующие три частных случая.

1. Разбавленные растворы кислоты без добавки соли: $c=[\text{H}_3\text{O}^+]$

и

$$\eta \approx \text{const} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i. \quad (\text{VIII.73})$$

Согласно уравнению (VIII.73) зависимости η от $\ln i$ в таких растворах должны укладываться на одну общую тафелевскую прямую. Этот вывод подтверждается данными для растворов HCl, концентрация которых не превышает 0,1 г-экв/л. В этих растворах при $i=\text{const}$ перенапряжение не зависит от концентрации кислоты. Физическая причина наблюдаемого явления состоит в компенсации двух эффектов: с ростом концентрации кислоты увеличивается концентрация реагирующего вещества, что должно уменьшать η , и одновременно ψ_1 -потенциал сдвигается в положительную сторону, что должно повышать перенапряжение. В разбавленных растворах компенсация этих двух эффектов оказывается практически полной.

2. Общая концентрация раствора остается постоянной $[\text{HCl}]+[\text{KCl}]=\text{const}$, но изменяется отношение $[\text{HCl}]/[\text{KCl}]$. При этом

$$\eta = \text{const}_4 - \frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot \frac{RT}{F} \ln [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{RT}{\alpha F} \ln i \quad (\text{VIII.74})$$

или при $i=\text{const}$ и $\alpha=0,5$

$$\eta \approx \text{const}_5 + 0,058 \text{ pH}, \quad (\text{VIII.75})$$

т. е. перенапряжение должно возрасти на 58 мВ при увеличении pH на единицу. На опыте получено возрастание на 54—55 мВ.

3. Концентрация кислоты постоянна, а концентрация соли изменяется. При $\alpha=0,5$ из уравнения (VIII.72) получаем

$$\eta \approx \text{const}_6 + 0,058 \lg c + 0,116 \lg i, \quad (\text{VIII.76})$$

т. е. перенапряжение должно расти на 58 мВ при увеличении концентрации соли на порядок. На опыте возрастание перенапряжения составляет около 54 мВ при увеличении концентрации KCl на порядок.

Согласие между теоретическими выводами и опытом можно улучшить еще более, если, воспользовавшись теорией двойного слоя, учесть зависимость ψ_1 не только от c , но и от заряда электрода. Так как при больших отрицательных зарядах эта зависимость невелика (см. рис. 65), то в первом приближении можно было учитывать лишь зависимость η от c .

Уравнение (VIII.70) позволяет предсказать влияние специфической адсорбции анионов и катионов на перенапряжение водорода. Так как специфическая адсорбция анионов сдвигает ψ_1 -потенциал в отрицательную сторону, то перенапряжение выделения водорода в присутствии специфически адсорбирующихся анионов должно умень-

шаться. Приведенные на рис. 86 $\eta, \lg i$ -кривые для подкисленных растворов солей с поверхностно-активными анионами подтверждают этот вывод. Специфическая адсорбция катионов, приводящая к сдвигу ψ_1 -потенциала в положительную сторону, должна вызывать рост η . Действительно, перенапряжение водорода в присутствии катионов Cs⁺ больше, чем в присутствии катионов Li⁺. Сдвиг ψ_1 -потенциала в положительную сторону является основной причиной возрастания перенапряжения в присутствии специфически адсорбирующихся катио-

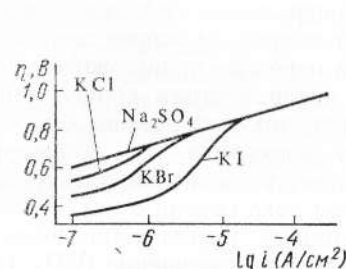


Рис. 86. Зависимость перенапряжения водорода от плотности тока на ртути в подкисленных 1 н. растворах солей

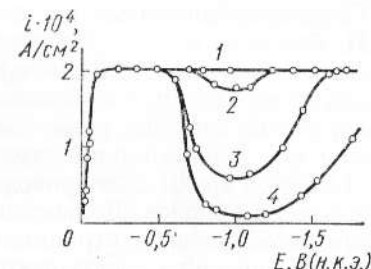


Рис. 87. Поляризационные кривые электровосстановления анионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ на вращающемся медном амальгамированном электроде в растворах:

1 — 10^{-3} н. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ + 1 н. Na_2SO_4 ; 2 — 10^{-3} н. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ + 0,1 н. Na_2SO_4 ; 3 — 10^{-3} н. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ + 0,008 н. Na_2SO_4 ; 4 — 10^{-3} н. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

нов тетрабутиламмония $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$. В присутствии таких органических веществ, как спирты жирного ряда, органические кислоты и т. п., перенапряжение выделения водорода повышается в той области потенциалов, где адсорбируются эти вещества. Влияние органических веществ связано с изменением ψ_1 -потенциала в их присутствии, поскольку адсорбированное вещество изменяет заряд поверхности при данном потенциале, и с блокировкой поверхности. Последний эффект вызван тем, что разряд реагирующих частиц на заполненной органическими молекулами поверхности происходит с более низкой скоростью. При адсорбции органических спиртов и кислот оба фактора — ψ_1 -эффект и блокировка — действуют в одну сторону и приводят к торможению процесса выделения водорода.

Влияние двойного электрического слоя на стадию разряда подробно исследовано также на примере реакций электровосстановления анионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, PtF_6^{2-} , MnO_4^- , BrO_3^- и др. Эти анионы начинают восстанавливаться при положительных зарядах поверхности электродов. Вблизи точки нулевого заряда металла при переходе от положительного заряда поверхности к отрицательному в разбавленных растворах скорость электровосстановления анионов резко уменьшается. На рис. 87 представлены поляризационные кривые восстановления анионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ на вращающемся дисковом электроде из амальгамированной меди. При большом избытке посторонней соли поляризационная кривая (кривая 1) имеет обычный вид кривой процесса,

лимитируемого диффузией: ток возрастает со сдвигом потенциала в катодную сторону и достигает значения предельного тока диффузии. Высота площадки предельного тока пропорциональна $\sqrt{\omega}$ в соответствии с уравнением (VIII.15). Однако при уменьшении концентрации соли на поляризационной кривой появляется минимум, глубина которого растет с разбавлением раствора. Ток в минимуме кривой 4 практически не зависит от скорости размешивания раствора, что свидетельствует о его кинетической природе.

Появление минимума на кривых электровосстановления анионов А. Н. Фрумкин и Г. М. Флорианович объяснили на основе теории замедленного разряда. Действительно, при переходе от положительного заряда поверхности к отрицательному поверхностная концентрация реагирующих анионов резко уменьшается, так как анионы отталкиваются от отрицательно заряженного электрода [см. уравнение (VIII.38) при $z_1 < 0$]. Это приводит к резкому торможению электровосстановления анионов. Дальнейший подъем тока связан с тем, что при сдвиге потенциала в отрицательную сторону уменьшается энергия активации процесса электровосстановления [см. уравнение (VIII.41)]. Для количественного описания поляризационных характеристик электровосстановления анионов воспользуемся уравнением (VIII.42). Предположим, что реагирующий анион и продукт реакции не адсорбируются специфически на поверхности электрода: $g_O = g_R = 0$. Это предположение выполняется, например, при восстановлении аниона $S_2O_8^{2-}$: $S_2O_8^{2-} + 2e \rightarrow 2SO_4^{2-}$. Специфическая адсорбция SO_4^{2-} и, следовательно, $S_2O_8^{2-}$ на положительно заряженной поверхности незначительна. На отрицательно заряженном электроде ни $S_2O_8^{2-}$, ни SO_4^{2-} специфически не адсорбируются. Поэтому уравнение (VIII.42) можно упростить:

$$\vec{i} = nF c_0^0 k_s^0 \exp \left[\frac{(\alpha n - z_0) F \psi_1}{RT} \right] \exp \left(- \frac{\alpha n F E}{RT} \right) \quad (\text{VIII.77})$$

или

$$\ln \vec{i} = \text{const} + \ln c_0^0 + \frac{(\alpha n - z_0) F \psi_1}{RT} - \frac{\alpha n F E}{RT} \quad (\text{VIII.78})$$

Если $\psi_1 = 0$, то зависимость $\ln \vec{i}$ от $-E$ отвечает уравнению Тафеля. При $\psi_1 < 0$ ($q < 0$) для $z_0 < 0$ из уравнения (VIII.78) следует, что скорость реакции меньше, чем при $\psi_1 = 0$. При $\psi_1 > 0$ ($q > 0$) скорость реакции больше, чем при $\psi_1 = 0$. Семейство поляризационных характеристик электровосстановления аниона с $z_0 = -2$ в присутствии различных концентраций поверхностно-неактивного 1,1-валентного электролита, которые рассчитаны по уравнению (VIII.78), представлено на рис. 88 Координатами общей точки всех кривых являются $E_{q=0}$ и $\left(\text{const} + \ln c_0^0 - \frac{\alpha n F}{RT} E_{q=0} \right)$. Чтобы рассчитать поляризационные характеристики электровосстановления анионов при сочетании стадии диффузии и стадии разряда, т. е. кривые, подобные приведенным на рис. 87,

необходимо воспользоваться уравнениями (VIII.61) и (VIII.77):

$$\frac{i_d}{i_d - i} = n F k_s^0 c_0^0 \exp \left[\frac{(\alpha n - z_0) F \psi_1}{RT} \right] \exp \left(- \frac{\alpha n F E}{RT} \right), \quad (\text{VIII.79})$$

где i — «смешанный» ток.

Из уравнения (VIII.78) при $z_0 < 0$ следует, что сдвиг ψ_1 -потенциала в положительную сторону увеличивает ток разряда. Поэтому увеличение концентрации посторонней соли, уменьшающее отрицательное значение ψ_1 при $q < 0$, приводит к исчезновению минимума на i, E -кривой (см. рис. 87). Ток в минимуме кривой при одинаковой концентрации электролита растет в ряду: $Li^+ < Ca^{2+} < La^{3+}$, поскольку увеличение заряда катиона уменьшает отрицательные значения ψ_1 . Специфи-

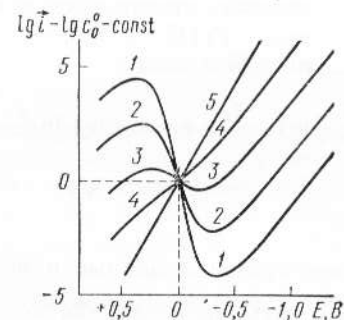


Рис. 88. Поляризационные кривые, рассчитанные по уравнению теории замедленного разряда при $z_0 = -2$, $\alpha n = 0,5$ и $\psi_1 = \psi_0$ на ртутном электроде в растворах:
1 — 0,001 н. NaF; 2 — 0,01 н. NaF; 3 — 0,1 н. NaF; 4 — 0,9 н. NaF; 5 — при $\psi_0 = 0$

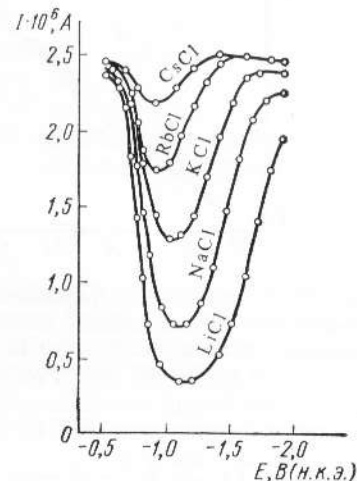


Рис. 89. Катодные участки полярограмм электровосстановления 10^{-3} н. $K_2S_2O_8$ в присутствии 0,01 н. растворов солей

ческая адсорбция неорганических катионов, возрастающая в ряду $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$, также вызывает увеличение тока в минимуме поляризационной кривой (рис. 89). Электровосстановление анионов ускоряют и специфически адсорбирующиеся органические катионы, сдвигающие ψ_1 -потенциал в положительную сторону. Таким образом, опытные данные по электровосстановлению анионов находятся в согласии с теорией замедленного разряда.

Реакция электровосстановления анионов на отрицательно заряженной поверхности электрода удобна для выяснения закономерностей влияния природы металла на скорость стадии разряда — ионизации. Согласно уравнениям теории замедленного разряда зависимость скорости этой стадии от природы металла определяется двумя факторами: а) зависимостью энергии адсорбции реагирующих частиц и продуктов реакции (g_O и g_R) и б) зависимостью строения двойного электрического

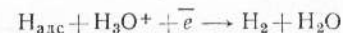
Токи обмена для разряда ионов H_3O^+ на различных электродах из водных растворов HCl или H_2SO_4

Электрод	i_0 , А/см ²	Электрод	i_0 , А/см ²
Hg	$7 \cdot 10^{-13}$	Ag	$1 \cdot 10^{-8}$
Ir	$8 \cdot 10^{-12}$	Cu	$1,5 \cdot 10^{-7}$
Zn	$5 \cdot 10^{-11}$	Au	$3 \cdot 10^{-7}$
Bi	$1 \cdot 10^{-10}$	Fe	$3 \cdot 10^{-6}$
Ga (ж)	$3 \cdot 10^{-10}$	Pt	$\geq 0,1$

исходит на свободных местах поверхности, доля которых равна $(1-\theta)$. Поэтому для скорости разряда необходимо использовать уравнение

$$\vec{i} = nFk_s^{(изм)} c_0^0 (1-\theta) \exp\left(-\frac{\alpha n F E}{RT}\right). \quad (VIII.81)$$

Таким образом, изменение скорости выделения водорода при переходе от одного металла к другому обусловлено также и изменением θ . В результате зависимость $\lg i_0$ от g_H проходит через максимум. При переходе от Hg, Pb к Ag, Fe и Pt рост энергии связи $Me-H_{адс}$ вызывает рост i_0 . Однако для Mo, W, Ta, у которых энергия связи еще выше, чем у Pt, ток обмена снова уменьшается. Заполнение поверхности адсорбированным водородом приводит к тому, что медленной может оказаться не стадия разряда, а последующие стадии удаления $H_{адс}$, например, электрохимическая десорбция



или рекомбинация $2H_{адс} \rightarrow H_2$. Последнюю стадию можно рассматривать как последующую гетерогенную химическую реакцию. Таким образом, при интерпретации влияния природы металла на скорость электроодного процесса необходимо учитывать и изменение природы лимитирующей стадии.

8. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В УСЛОВИЯХ МЕДЛЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Выше были рассмотрены, главным образом, наиболее простые электродные процессы, включающие лишь диффузионную стадию и стадию разряда — ионизации. На практике приходится часто сталкиваться с процессами, осложненными предшествующими или последующими химическими реакциями.

При протекании процессов, лимитирующей стадией которых является химическая реакция, равновесие стадии разряда — ионизации практически не нарушается, и потенциал электрода определяется уравнением Нернста. Так, для процесса с последующей химической

слоя (ψ_1 -потенциала) от природы металла. Так как величины g_O и g_R часто неизвестны, то проверка этих выводов теории затруднена. При электровосстановлении анионов на отрицательно заряженной поверхности электродов $g_O = g_R = 0$ и природа металла должна сказываться лишь через второй фактор, а потому изменение скорости электровосстановления анионов при переходе от одного электрода к другому

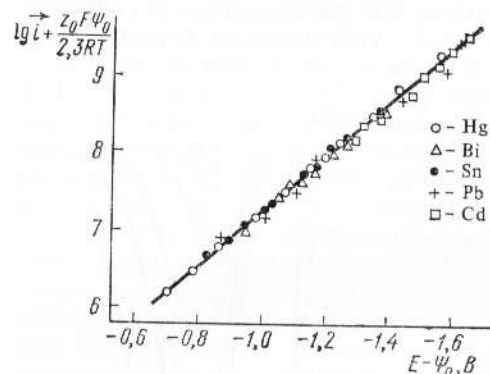


Рис. 90. Исправленные тафелевские зависимости для восстановления анионов $S_2O_8^{2-}$ в растворе 10^{-3} н. $Na_2S_2O_8 + 9 \cdot 10^{-3}$ н. NaF на различных электродах

можно рассчитать, если знать ψ_1 -потенциалы. Последние могут быть определены из данных по строению двойного электрического слоя на исследуемых электродах.

При проверке выводов теории замедленного разряда о влиянии природы металла на скорость стадии разряда уравнение (VIII.78) удобно переписать в виде

$$\ln \vec{i} + \frac{z_0 F}{RT} \psi_1 = \text{const} + \ln c_0^0 - \frac{\alpha n F}{RT} (E - \psi_1). \quad (VIII.80)$$

Согласно уравнению (VIII.80) экспериментальные данные в координатах $(\ln \vec{i} + \frac{z_0 F}{RT} \psi_1) - (E - \psi_1)$ должны дать прямолинейную зависимость. Эта зависимость называется исправленной тафелевской зависимостью (и. т. з.). Так как const в уравнении (VIII.80) не зависит от природы металла, то и. т. з. на разных металлах должны совпадать. Данные по электровосстановлению аниона $S_2O_8^{2-}$ на разных металлах (рис. 90) находятся в полном согласии с этим выводом теории замедленного разряда (А. Н. Фрумкин, Н. В. Федорович и сопр.) *.

Скорость реакции выделения водорода сильно зависит от природы металла. В табл. 14 приведены токи обмена для разряда ионов H_3O^+ на разных металлах. Можно показать, что резкое изменение i_0 при переходе от Hg к Pt обусловлено возрастанием энергии адсорбции атомарного водорода.

Возрастание энергии адсорбции водорода приводит к тому, что растет заполнение поверхности атомами $H_{адс}$. Учет этого обстоятельства усложняет уравнения теории замедленного разряда. Действительно, предположим, что поверхность металла энергетически однородна и заполнение поверхности $H_{адс}$ равно θ . Разряд ионов водорода про-

* Для проверки выводов теории замедленного разряда была использована также реакция электровосстановления бензохинона в диметилформамиде (Р. Парсонс). В этом растворителе бензохинон практически не адсорбируется на электродах, а потому константа скорости k_s оказалась постоянной и равной $\sim 5,2 \cdot 10^{-3}$ см/с на электродах из Pt, Pd, Rh, Ir, Au и Hg.

реакцией порядка p



потенциал электрода

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{O}}}{c_{\text{R}}} \quad (\text{VIII.82})$$

Различие в длинах стрелок между $p\text{R}$ и B означает, что равновесие этой стадии при пропускании тока нарушено. Перенапряжение катодного процесса (Д) вызвано избытком вещества R по сравнению с его равновесной концентрацией \bar{c}_{R} из-за медленности превращения R в B . Перенапряжение анодного процесса (Д) (превращение B в R) обусловлено недостатком вещества R по той же причине.

Предположим, что реакция $p\text{R} \rightleftharpoons \text{B}$ происходит на поверхности электрода (медленная гетерогенная реакция). Скорость процесса (Д) равна

$$v = \vec{v} - \overleftarrow{v} = kc_{\text{R}}^p - \overleftarrow{v}, \quad (\text{VIII.83})$$

где \vec{v} — скорость превращения R в B ; \overleftarrow{v} — скорость обратного процесса; k — константа скорости химической реакции. При равновесии $v=0$ и

$$\vec{v} = \overleftarrow{v} = v_0 = kc_{\text{R}}^p, \quad (\text{VIII.84})$$

где v_0 — обменная скорость.

Если в растворе присутствует избыток вещества B , то можно принять, что его концентрация в ходе реакции практически не меняется, и, следовательно, $\vec{v} = v_0 = kc_{\text{R}}^p$ и при отсутствии равновесия. Тогда

$$v = kc_{\text{R}}^p - \overleftarrow{v} = v_0 \left[\left(\frac{c_{\text{R}}}{\bar{c}_{\text{R}}} \right)^p - 1 \right]. \quad (\text{VIII.85})$$

Таким образом, ток, протекающий через электрод в стационарных условиях, равен

$$i = nFv = nFv_0 \left[\left(\frac{c_{\text{R}}}{\bar{c}_{\text{R}}} \right)^p - 1 \right] = i_0 \left[\left(\frac{c_{\text{R}}}{\bar{c}_{\text{R}}} \right)^p - 1 \right], \quad (\text{VIII.86})$$

где $i_0 = nFv_0$ — плотность тока обмена, обусловленная скоростью химической реакции.

Потенциал электрода в равновесных условиях

$$E_{\text{p}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{c}_{\text{O}}}{c_{\text{R}}}, \quad (\text{VIII.87})$$

При пропускании тока, так как величина \bar{c}_{O} сохраняет прежнее значение, а c_{R} приобретает значение c_{R} ,

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{c}_{\text{O}}}{c_{\text{R}}}. \quad (\text{VIII.88})$$

Поэтому перенапряжение процесса (Д) равно

$$\eta = -\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln c_{\text{R}} - \frac{RT}{nF} \ln \bar{c}_{\text{R}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{R}}}{\bar{c}_{\text{R}}}. \quad (\text{VIII.89})$$

Подставляя в уравнение (VIII.89) $c_{\text{R}}/\bar{c}_{\text{R}}$ из уравнения (VIII.86), находим

$$\eta = \frac{RT}{pnF} \ln \left(1 + \frac{i}{i_0} \right). \quad (\text{VIII.90})$$

При больших катодных перенапряжениях ($\eta \gg RT/nF$) $i/i_0 \gg 1$ и

$$\eta \approx -\frac{RT}{pnF} \ln i_0 + \frac{RT}{pnF} \ln i. \quad (\text{VIII.91})$$

Таким образом, при больших катодных перенапряжениях зависимость η от $\ln i$ подчиняется уравнению Тафеля. Однако в отличие от уравнения (VIII.54) в соотношении (VIII.91) входит не величина α , а порядок реакции p .

Уравнение (VIII.91) было выведено И. Тафелем, который рассматривал процесс катодного выделения водорода и предполагал, что медленной стадией этого процесса является рекомбинация атомов водорода в молекулу водорода. Поэтому теорию выделения водорода, предложенную Тафелем, называют рекомбинационной теорией. Так как для выделения водорода по механизму Тафеля $p=2$ и $n=1$, то наклон поляризационной кривой в координатах $\eta - \lg i$ при больших η должен быть равным $2,3RT/2F \approx 29$ мВ при 25°C . На ртутном электроде наклон поляризационной кривой выделения водорода составляет около 116 мВ. Рекомбинационная теория не позволяет (без дополнительных предположений) также объяснить зависимость η от рН и состава раствора и оказывается, таким образом, неприменимой к процессу катодного выделения водорода на ртути. Однако медленность рекомбинации атомов водорода необходимо учитывать на металлах, хорошо адсорбирующих водород (металлы группы платины и группы железа). При малых перенапряжениях ($|\eta| \ll \frac{RT}{nF}$) $\frac{i}{i_0} \ll 1$ и из уравнения (VIII.90) следует

$$\eta = \frac{RT}{pnF} \cdot \frac{i}{i_0}, \quad (\text{VIII.92})$$

т. е. вблизи равновесного потенциала поляризационная характеристика линейна. При больших анодных перенапряжениях анодный ток достигает предельной величины i_0 , которая определяется природой химической реакции и состоянием поверхности электрода и не зависит

от скорости размешивания раствора. Если медленная гетерогенная химическая реакция предшествует стадии разряда, то в таких условиях предельный кинетический ток, равный i_0 , должен наблюдаться на катодной поляризационной кривой, а анодная кривая должна удовлетворять тафелевской зависимости (VIII.91).

Роль гомогенных химических реакций в электрохимической кинетике была выявлена впервые в ходе полярографических измерений на капельном ртутном электроде (Р. Брдичка и К. Визнер). При полярографическом восстановлении некоторых слабых органических кислот при небольших рН наблюдается лишь волна восстановления недиссоциированных молекул этих кислот. При увеличении рН высота этой волны уменьшается, а при более отрицательных потенциалах появляется волна восстановления анионов кислот. Высота первой волны ниже, чем рассчитанная по уравнению Ильковича для концентрации недиссоциированных молекул кислоты в растворе. Ток этой волны практически не зависит от высоты ртутного столба, что указывает на его кинетическую природу. Последнее подтверждается также высокой энергией активации процесса, соответствующего первой волне. Эти факты говорят о том, что ток первой волны лимитируется скоростью гомогенной химической реакции протонизации: $A^- + H^+ \rightarrow HA$. Скорость электродных процессов может лимитироваться и другими медленными химическими реакциями (дегидратации, диссоциации или образования комплексных частиц).

Р. Брдичка и К. Визнер предложили первую теоретическую интерпретацию кинетических токов. Они рассмотрели процесс с медленной предшествующей гомогенной химической стадией



на основе концепции реакционного слоя. Реакционным слоем называется слой раствора, в котором при пропускании тока нарушается равновесие химической стадии электродного процесса. Ток определяется числом электрохимически активных частиц O (молекул HA в приведенном примере), образующихся в пределах реакционного слоя в единицу времени:

$$i = nFk_1c_A^s\delta_p, \quad (VIII.93)$$

где k_1 — константа скорости реакции образования O ; c_A^s — концентрация вещества A в реакционном слое; δ_p — толщина реакционного слоя. Среднее время существования частиц O в реакционном слое обратно пропорционально k_2 : $t_{cp} = 1/k_2$. За это время, в соответствии с формулой Эйнштейна — Смолуховского, частица может пройти расстояние, равное $\sqrt{2Dt_{cp}}$. Все частицы O из реакционного слоя успевают за время своей жизни подойти к электроду и разрядиться. Толщина такого слоя должна быть меньше $\sqrt{2Dt_{cp}}$, поскольку некоторые частицы движутся параллельно поверхности или в сторону от нее. Теоретический анализ привел к выводу, что

$$\delta_p = \sqrt{Dt_{cp}} = \sqrt{D/k_2} = \sqrt{DK_p/k_1}, \quad (VIII.94)$$

где $K_p = k_1/k_2$ — константа равновесия химической реакции. Поэтому

$$i = nFk_1c_A^s \sqrt{DK_p/k_1} = nFc_A^s \sqrt{Dk_1K_p}, \quad (VIII.95)$$

а средний ток, протекающий через капельный ртутный электрод, равен

$$\bar{I} = nFc_A^s \sqrt{Dk_1K_p} \bar{s}, \quad (VIII.96)$$

где \bar{s} — средняя поверхность капли за время ее жизни. Последняя при 25°C равна: $\bar{s} = 1/\tau \int_0^\tau 8,5 \cdot 10^{-3} m^{2/3} t^{2/3} dt = 5,1 \cdot 10^{-3} m^{2/3} \tau^{2/3}$. Величину c_A^s можно рассчитать, воспользовавшись уравнением Ильковича (VIII.27):

$$\bar{I} = 6,29 \cdot 10^{-3} nFD^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} (c_A^0 - c_A^s) = \bar{I}_d - 6,29 \cdot 10^{-3} nFD^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} c_A^s, \quad (VIII.97)$$

откуда следует

$$c_A^s = \frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{6,29 \cdot 10^{-3} nFD^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6}}. \quad (VIII.98)$$

Подставив выражения для \bar{s} и c_A^s в уравнение (VIII.96), получим

$$\bar{I} = \frac{0,81 \sqrt{k_1K_p\tau} \bar{I}_d}{1 + 0,81 \sqrt{k_1K_p\tau}}. \quad (VIII.99)$$

Если скорость химической реакции настолько высока, что $0,81 \sqrt{k_1K_p\tau} \gg 1$, то $\bar{I} = \bar{I}_d$. При $0,81 \sqrt{k_1K_p\tau} \ll 1$ процесс лимитируется химической стадией и

$$\bar{I} = 0,81 \sqrt{k_1K_p\tau} \bar{I}_d. \quad (VIII.100)$$

Уравнение (VIII.100) было использовано для определения констант скоростей объемных химических реакций. Полученные полярографическим методом k_1 в ряде случаев хорошо совпадают с рассчитанными из соотношения Брэнстеда или полученными релаксационными методами (см. гл. IV). Отсутствие совпадения для некоторых реакций свидетельствует о влиянии электрического поля двойного слоя на скорость химических процессов.

9. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ НОВОЙ ФАЗЫ

Электродные процессы с образованием новой фазы чрезвычайно распространены, многообразны и широко применяются. К ним относятся катодное осаждение металлов (катодная электрокристаллизация), анодное образование малорастворимых оксидов, гидроокисей или солей металлов (анодная электрокристаллизация) и выделение газообразных продуктов.

М. Фольмер и Т. Эрдей-Груз (1931) высказали предположение, что на идеальной твердой поверхности при катодном осаждении металла медленной является стадия образования кристаллических трехмерных и двумерных (имеющих толщину одного атомного слоя) зародышей и перенапряжение η связано с работой образования таких зародышей. При медленном образовании трехмерных зародышей долж-

на наблюдаться линейная зависимость между логарифмом скорости электроосаждения металла и $1/\eta^2$:

$$\lg I = k_1 - k_2/\eta^2, \quad (\text{VIII.101})$$

где k_1 и k_2 — константы. При медленном образовании двумерного зародыша выполняется соотношение

$$\lg I = k_3 - k_4/\eta. \quad (\text{VIII.102})$$

Р. Каишев, Е. Будевский и сотрудники показали, что уравнения (VIII.101) и (VIII.102) выполняются только при особых условиях проведения электрокристаллизации (монокристаллические бездислокационные грани, электролиз с использованием импульсов тока или потенциала определенной длительности и формы). На реальных электродах стадия образования зародышей не является лимитирующей. В зависимости от условий скорость электроосаждения определяется диффузией ионов к поверхности электрода, стадией разряда ионов, поверхностной диффузией разрядившегося иона (такой ион называют адионом или адатомом) или стадией встраивания адиона в кристаллическую решетку. Особую роль в процессах электрокристаллизации играет наличие винтовых дислокаций, ступеней атомной высоты и макроступеней. Часто при электрокристаллизации используют не простые, а комплексные электролиты. В таких условиях могут оказаться медленными химические стадии диссоциации комплексных ионов, предшествующие процессу осаждения металла.

Практическое применение электроосаждения металлов — гальванопластика — было предложено русским акад. Б. С. Якоби в 1837 г. Свойства покрытий можно эффективно регулировать, добавляя в раствор органические вещества (Н. А. Изгарышев). Поэтому исследование влияния органических веществ на процессы электроосаждения имеет большое практическое значение. В присутствии некоторых органических веществ скорость электроосаждения ряда металлов не зависит от потенциала в области адсорбции органического вещества (М. А. Лошкарев). Наблюдаемый предельный ток оказывается меньше предельного тока диффузии. Зависимость тока от степени заполнения поверхности органическим веществом θ описывается соотношением

$$i = kc_0 \exp(-a\theta^m), \quad (\text{VIII.103})$$

где k и a — константы; $m > 1$. Органические вещества действуют избирательно, тормозя восстановление одних ионов и не влияя на восстановление других. Для объяснения эффекта Лошкарева выдвинуто предположение о медленном проникновении реагирующих частиц через адсорбированный слой органического вещества. Энергия активации такого процесса вызвана необходимостью деформации пленки адсорбата при проникновении ионов к поверхности электрода. Добавление органических веществ широко используется при получении гладких и блестящих покрытий (Н. Т. Кудрявцев, К. М. Горбунова, Ю. Ю. Матулис, С. С. Кругликов и др.). Органические вещества — выравнители и блескообразователи — адсорбируются преимущест-

венно на выступах, где создаются более благоприятные условия для доставки этих веществ к поверхности, и препятствуют осаждению металла на этих участках, в то время как углубления постепенно зарастают.

При выделении на электроде газообразных продуктов возникает перенапряжение, связанное с образованием пузырьков газа. Это перенапряжение относительно невелико и практически не превышает 50—70 мВ. Однако стадия образования пузырьков может оказаться лимитирующей на металлах, на которых перенапряжение процесса выделения газа мало (например, при выделении водорода на платинированной платине или палладиевой черни). Механизм образования пузырьков на электродах был изучен А. Н. Фрумкинским и Б. Н. Кабановым.

Глава IX

НЕКОТОРЫЕ ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Электрохимические методы широко применяются в различных областях современного производства и техники и составляют основу прикладной электрохимии.

1. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ

Коррозией называют процесс самопроизвольного разрушения металлов при их контакте с окружающей средой. Часто в технике коррозионные явления происходят при контакте металлов с растворами электролитов. Поэтому коррозионный процесс часто оказывается типичным электрохимическим процессом. Например, наиболее распространенная атмосферная коррозия протекает в тонких пленках электролитов, которые возникают на поверхности металлов в результате адсорбции, конденсации или прямого попадания воды и растворения в ней коррозионноактивных газов и солей (O_2 , SO_2 , NO_2 , $NaCl$ и др.).

Рассмотрим основы электрохимической теории коррозии на примере растворения цинка в кислоте. Предположим вначале, что цинковый электрод погружен в водный раствор соли $ZnCl_2$ и приобрел соответствующий уравнению Нернста равновесный потенциал ZnE_p . При отклонении потенциала электрода в катодную сторону от ZnE_p на его поверхности выделяется цинк. При отклонении потенциала в анодную сторону происходит анодное растворение цинка. При $E = ZnE_p$ $\vec{i}_1 = \vec{i}_2 = i_0$. На рис. 91 показаны поляризационные кривые выделения и ионизации цинка, а также поляризационные кривые выделения и ионизации

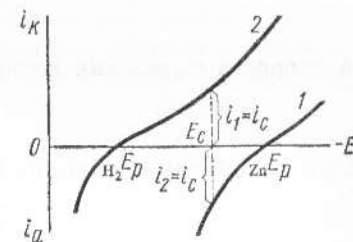


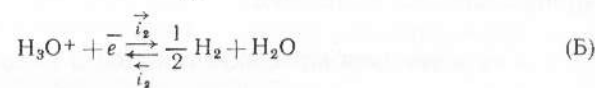
Рис. 91. Поляризационные кривые разряда и ионизации цинка (1) и водорода (2)

молекулярного водорода на цинке из раствора $ZnCl_2 + HCl$. Так как равновесный потенциал $z_n E_p$ более отрицателен, чем обратимый водородный потенциал $H_2 E_p$, то при добавлении кислоты к раствору $ZnCl_2$ на поверхности цинка происходит разряд ионов водорода. Этот процесс связан с отрывом электронов от металла и смещением потенциала цинка в анодную сторону. При смещении потенциала в анодную сторону скорость выделения водорода снижается, а скорость растворения цинка растет. Наконец, устанавливается стационарное состояние, при котором скорости выделения водорода i_2 и растворения цинка $-i_1$ равны: $-i_1 = i_2$. При этом электрод приобретает некоторый потенциал E_c , промежуточный между $z_n E_p$ и $H_2 E_p$. Потенциал E_c называется стационарным потенциалом, а скорость растворения металла при E_c $i_c = -i_1 = i_2$ — скоростью саморастворения.

Таким образом, процесс растворения цинка в соляной кислоте



на самом деле является результатом одновременного протекания следующих сопряженных электрохимических реакций:



В отсутствие диффузионных ограничений скорость растворения цинка можно записать в виде

$$-i_1 = \overleftarrow{i}_1 - \overrightarrow{i}_1, \quad (IX.1)$$

а скорость выделения водорода — в виде

$$i_2 = \overrightarrow{i}_2 - \overleftarrow{i}_2. \quad (IX.2)$$

При стационарном потенциале

$$\overleftarrow{i}_1 - \overrightarrow{i}_1 = \overrightarrow{i}_2 - \overleftarrow{i}_2 \quad (IX.3)$$

или

$$\overrightarrow{i}_1 + \overrightarrow{i}_2 = \overleftarrow{i}_1 + \overleftarrow{i}_2. \quad (IX.4)$$

Уравнение (IX.4) можно рассматривать как естественное следствие баланса процессов образования и потребления электронов. В разобранным примере на поверхности электрода протекало два катодных и два анодных процесса. В общем случае число сопряженных катодных и анодных процессов может быть гораздо больше. Например, могут протекать электрохимические реакции с участием растворителя, с участием растворенного кислорода или других окислителей или восстановителей, присутствующих в растворе; на сплавах возможны электрохимические процессы с участием компонентов сплава. Поэтому

вместо уравнения (IX.4) в общем случае необходимо записать

$$\sum_k \overrightarrow{i}_k = \sum_k \overleftarrow{i}_k, \quad (IX.5)$$

т. е. при стационарном потенциале сумма скоростей всех катодных процессов равна сумме скоростей всех анодных процессов.

Между стационарным и равновесным потенциалами существуют следующие различия:

1. Равновесный потенциал отвечает равенству скоростей реакций с участием окисленной и восстановленной форм одного и того же вещества, а стационарный потенциал — равенству суммарных скоростей катодных и анодных реакций для нескольких различных систем.

2. При равновесном потенциале состав фаз постоянен. При стационарном потенциале химический состав системы постепенно изменяется. Например, при растворении цинка концентрация ионов цинка в растворе растет, концентрация ионов водорода уменьшается и одновременно накапливается газообразный водород. Так как скорости процессов зависят от концентраций компонентов раствора, то в принципе стационарный потенциал должен меняться во времени, хотя это изменение может быть и очень медленным.

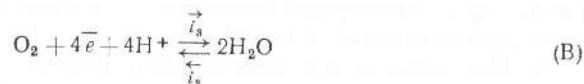
3. Равновесный потенциал не зависит от состояния поверхности электрода, например, от способа предварительной обработки поверхности, адсорбции на электроде органических веществ, от того, какими кристаллографическими гранями представлена поверхность, и т. д. Все эти факторы одинаково изменяют скорости катодного и анодного процессов. Необходимо только учитывать, что при сильном уменьшении тока обмена начинает сказываться присутствие в растворе различных примесей, способных окисляться или восстанавливаться и тем самым вызывать отклонение потенциала системы от равновесного значения. Напомним также, что окислительно-восстановительные потенциалы не зависят от материала электрода. Стационарный потенциал в принципе зависит от всех тех факторов, которые влияют на скорость электродных процессов. Поэтому стационарные потенциалы часто плохо воспроизводимы.

Для определения тока саморастворения i_c удобно поляризационные характеристики протекающих на электроде процессов представлять в полулогарифмических координатах (рис. 92). Координаты точки пересечения поляризационных кривых, соответствующих эффективным скоростям растворения металла ($-i_1$) и выделения водорода (i_2), отвечают $\lg i_c$ и E_c .

Правильность представления о коррозионном процессе как о совокупности электрохимических сопряженных реакций можно проверить, если определить ток саморастворения из поляризационных характеристик соответствующих реакций и сопоставить его с прямыми определениями i_c по убыли массы металла (гравиметрический метод изучения коррозии), по скорости выделения водорода (вольтометрический метод), по изменению концентрации ионов металла в растворе или другими методами. Для многих систем получено количественное

согласие между электрохимическими и прямыми определениями i_c , что указывает на справедливость электрохимической теории коррозии (А. Н. Фрумкин, Я. М. Колотыркин, Я. В. Дурдин и др.).

Графическое представление поляризационных кривых подобно рис. 92 широко применяется при анализе различных видов коррозии. Особенно распространенным и важным в практическом отношении является саморастворение в присутствии растворенного кислорода воздуха, иногда называемое коррозией с кислородной деполяризацией. Рассмотрим коррозию металлов в кислом растворе, насыщенном кислородом, где с участием кислорода протекает следующая суммарная реакция:



Как видно из рис. 92, при определении i_c и E_c можно пользоваться поляризационными кривыми, характеризующими эффективные скорости растворения металла и выделения водорода. При коррозии с кислородной деполяризацией необходимо, кроме того, учесть поляризационную кривую ионизации кислорода. Так как растворимость

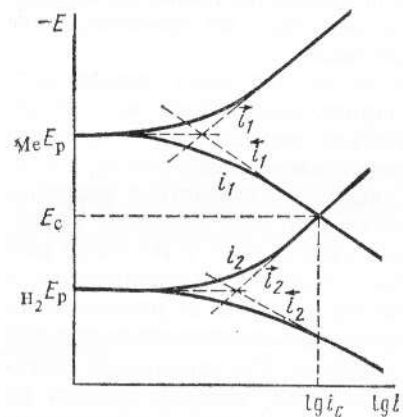


Рис. 92. Зависимость скоростей реакций разряда и ионизации металла (i_1 и i_3) и водорода (i_2 и i_2), а также суммарной скорости растворения металла (i_1) и выделения водорода (i_2) от потенциала

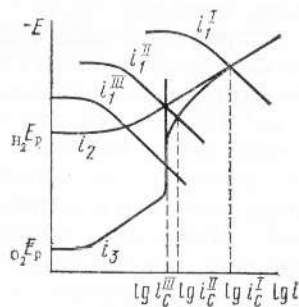


Рис. 93. Поляризационные кривые анодного растворения металлов (i_1^I , i_1^{II} , i_1^{III}), выделения водорода (i_2) и восстановления кислорода (i_3): i_c^I , i_c^{II} и i_c^{III} — токи саморастворения металлов I, II, III

кислорода в растворах электролитов не превышает $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, то на этой поляризационной кривой наблюдается площадка предельного тока диффузии. На рис. 93 предельному току по кислороду отвечает вертикальный участок на кривой зависимости i_3 от $-E$. При саморастворении металла I при определении i_c^I практически можно учитывать только скорости растворения металла и выделения водорода. Саморастворение металла II происходит как за счет выделения водорода, так и за счет восстановления кислорода. Для металла III скорость

саморастворения определяется скоростью диффузии кислорода к его поверхности, а потому зависит от условий размешивания, вязкости раствора других факторов. Если же металл обладает еще более низкими скоростями анодного растворения, чем металл III, то его скорость саморастворения также определяется скоростью восстановления кислорода, но уже не диффузионной стадией, а стадией разряда — ионизации. Из рис. 93 видно, что в присутствии кислорода возможна коррозия таких металлов, для которых выполняется неравенство: $o_2 E_p > me E_p > n_2 E_p$.

Общее условие саморастворения металлов имеет вид: $me E_p < o_x E_p$, где $o_x E_p$ — равновесный потенциал сопряженного электрохимического процесса с участием окислителя o_x .

До сих пор рассматривалась коррозия чистых металлов. На практике металлы часто содержат различного рода загрязнения или включения, что существенно сказывается на скорости коррозии. Предположим, например, что цинк содержит включение меди (рис. 94, а). Стационарный потенциал меди более положительный, чем стационарный потенциал цинка. Поэтому основной металл и включение образуют микроскопический гальванический элемент — локальный элемент, и возникает локальный ток: внутри металла электроны переходят от цинка к меди, в растворе направление тока обратное. Потенциал цинка смещается в анодную сторону, что приводит к ускорению анодного растворения цинка и уменьшению скорости выделения водорода на цинке. В то же время на поверхности включения происходит интенсивное выделение водорода. Более наглядно механизм работы локальных элементов можно представить при помощи рис. 94, б. Кривая 1 характеризует анодное растворение основного металла, кривая 2 — выделение водорода на этом металле. На включении перенапряжение водорода ниже, что отражает кривая 3. Поэтому фактически коррозионный процесс зависит от скорости анодного растворения металла и выделения водорода на включении. Реакции, которым отвечают кривые 1 и 3, протекают на разных по размеру участках поверхности. Так как суммарная сила катодного тока должна равняться суммарной силе анодного тока, плотности катодного и анодного токов не равны. Поэтому на рис. 94, б по оси абсцисс отложены $\lg I$, а не $\lg i$. Величина $I_{л,э}^{max}$ характеризует максимальный ток локального элемента. При работе локального элемента в стационарных условиях между анодом и катодом сохраняется некоторая разность потенциалов, равная омическому падению потенциала в растворе: $\Delta E = IR$. Поэтому реальный ток $I_{л,э}$ оказывается меньше $I_{л,э}^{max}$. На практике при

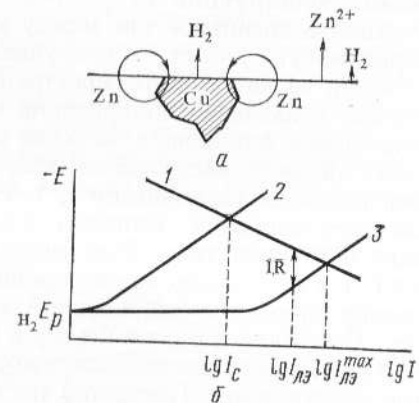


Рис. 94. Локальные токи при растворении цинка с включением из меди (а) и поляризационные кривые локального элемента (б)

использовании технически важных сплавов необходимо учитывать наличие нескольких типов катодных и анодных участков: различие между поверхностью зерен отдельных компонентов и краями зерен, где при застывании происходит накопление какой-либо примеси; покрытие части поверхности продуктами коррозионного процесса и др.

Повышение чистоты индивидуального металла — один из путей снижения скорости его коррозии. Кроме того, при создании металлических конструкций из различных металлов (или сплавов) следует учитывать возникновение между металлами электрических токов, которые могут привести к разрушению отдельных частей конструкций.

Один из наиболее распространенных методов защиты от коррозии состоит в катодной поляризации металла. Из рис. 92 видно, что при отклонении потенциала металла в отрицательную сторону от E_c скорость анодного растворения металла уменьшается, а скорость выделения водорода увеличивается, т. е. катодная поляризация уменьшает скорость коррозии. Катодную поляризацию можно создать от внешнего источника тока. Этот метод называют методом катодной защиты. Можно также соединить основной металл с другим металлом (протектором), который в ряду напряжений расположен левее. Часто для протекторной защиты используют магний или алюминий, при помощи которых защищают рельсы, мачты и другие конструкции. Протектор постепенно растворяется и его надо периодически заменять. Примером протекторной защиты служит также цинкование железных изделий. Железо является катодом локального элемента, а цинк — анодом. Следовательно, локальные токи вызывают коррозию покрытия, тогда как железо оказывается защищенным от коррозии.

Для защиты от коррозии широко используют ингибиторы — вещества, снижающие скорости анодного растворения металла, выделения водорода или скорости обоих этих процессов. Механизм действия ингибиторов показан на рис. 95. В соответствии с тем, скорости каких процессов — анодного, катодного или обоих — замедляются, ингибиторы подразделяют на анодные, катодные и ингибиторы смешанного типа. Анодные ингибиторы смещают стационарный потенциал в анодную, а катодные — в катодную сторону. Ингибиторы смешанного типа могут смещать E_c в анодную или катодную сторону или не изменять его в зависимости от степени торможения соответствующих процессов. Ингибиторы смешанного типа оказываются наиболее эффективными. В качестве ингибиторов кислотной коррозии применяют разнообразные органические вещества, молекулы которых содержат амино-, имино-, тио- и другие группы. Необходимым условием ингибирующего действия этих веществ является их адсорбция на поверхности металла.

Защита металлов от коррозии может быть основана на явлении пассивности, которое состоит в том, что по достижении определенного значения потенциала скорость анодного растворения металла резко падает. Металл переходит в так называемое пассивное состояние, характеризующееся незначительными скоростями растворения. Типичная поляризационная характеристика пассивирующегося металла

показана на рис. 96. Подъем тока при значительных анодных поляризациях обычно связан с выделением кислорода*.

Природа пассивности металлов до конца не выяснена. Ясно, однако, что это явление вызвано образованием хемосорбционных и фазовых окисных пленок или солевых пленок, возникающих при растворении металлов. Образование окисных пленок — причина устойчивости многих металлов, например алюминия. Из рис. 96 видно, что скорость коррозии можно уменьшить, если сдвинуть потенциал металла в область пассивности, т. е. при помощи анодной защиты металлов. Для этого прибегают к анодной поляризации металла от внешнего источника тока. Анодную защиту осуществляют также, напыляя более благородный металл на защищаемый, используя благородные металлы

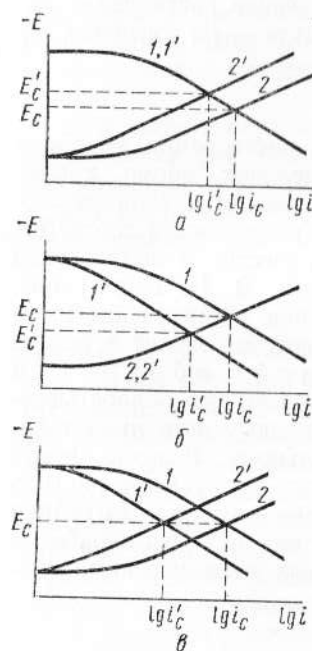


Рис. 95. Действие ингибиторов катодного (а), анодного (б) и смешанного (в) типов: 1 — кривая анодного растворения металлов; 2 — кривая катодного выделения водорода; 1', 2' — кривые растворения металла и выделения водорода в присутствии ингибитора

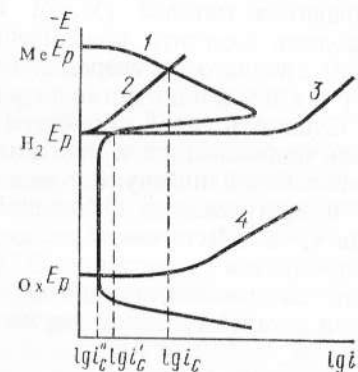


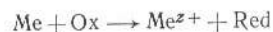
Рис. 96. Саморастворение металла при пассивации: 1 — анодное растворение пассивирующегося металла; 2 — выделение водорода на металле; 3 — выделение водорода на благородном металле, напыленном на защищаемый металл; 4 — восстановление кислорода или какого-нибудь другого окислителя; i_c , i_c' и i_c'' — токи саморастворения металла

в качестве легирующих добавок или протекторов. В результате основной металл поляризуется анодно и переходит в пассивное состояние. Переход в пассивное состояние может вызвать присутствие в растворе окислителей, например кислорода и др. (рис. 96). Так, пассивацию железа вызывают концентрированные HNO_3 и H_2SO_4 , что позволяет использовать железную тару для перевозки серной и азотной кислот. Образование окисных слоев сильно влияет не только на

* Иногда при больших анодных E вновь ускоряется процесс растворения металла. Это явление называется перепассивацией.

анодное растворение металлов, но приводит к ингибированию и многих других электродных процессов. Поэтому изучение механизма пассивации, процессов образования, роста и свойств окисных слоев на металлических электродах — важная задача современной электрохимии.

Электрохимический механизм не является единственным механизмом растворения металлов. Известны случаи, когда растворение металлов происходит непосредственно в одном акте — по химическому механизму:



Химический механизм доказан для процессов растворения амальгам щелочных и щелочноземельных металлов в щелочах, хрома, хромистых сталей и марганца в кислотах. При химическом механизме скорость процесса не зависит от потенциала и не наблюдается соответствия между количеством пропущенного электричества и количеством растворившегося металла (Я. М. Колотыркин, В. Н. Коршунов).

Необходимо отметить практическое значение процесса быстрого локального анодного растворения металлов, которое лежит в основе электрохимической размерной обработки (ЭХРО). Сущность такой обработки состоит в том, что обрабатываемая деталь подключается к положительному полюсу источника тока, а обрабатывающий инструмент — к отрицательному. В зазор между деталью и инструментом с большой скоростью пропускают раствор электролита, что обеспечивает анодное растворение металла заготовки и вынос продуктов растворения. ЭХРО позволяет провести обработку деталей из материалов, трудно обрабатываемых механическими способами или деталей сложной формы.

2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Электрохимические источники тока — это устройства, позволяющие осуществлять непосредственное превращение химической энергии в электрическую. На основе различных окислительно-восстановительных процессов можно было бы построить огромное число электрохимических источников тока. Однако требованиям, выдвигаемым практикой, удовлетворяет лишь относительно небольшое число электрохимических систем. К современным электрохимическим источникам тока предъявляются следующие требования.

1. Возможно большая величина э. д. с. Величину э. д. с. источника тока можно рассчитать по законам электрохимической термодинамики. Однако необходимо учитывать, что по достижении определенной разности потенциалов на электродах источника тока становится возможным протекание реакций с участием молекул растворителя. Так, в водных растворах, когда разность потенциалов между электродами превышает $\sim 1,23$ В (см. табл. 11), на одном из электродов может выделяться водород, а на другом — кислород. Поэтому создание источников тока с водными растворами электролитов и с э. д. с. $> 1,23$ В с точки зрения электрохимической термодинамики кажется невозмож-

ным. На самом деле, созданы источники тока, использующие водные растворы с э. д. с. $> 1,23$ В. Это объясняется тем, что токи обмена реакции выделения водорода и кислорода на ряде электродов малы, т. е. эти электродные процессы протекают с большим перенапряжением. В результате перенапряжения верхняя граница э. д. с. источников тока с водными растворами электролитов отодвигается до 2,0—2,2 В. Таким образом, перенапряжение, которое вызывает непроизводительные затраты энергии при электролизе воды для получения водорода и кислорода, позволяет увеличить э. д. с. источников тока почти вдвое по сравнению с предсказываемым термодинамикой теоретическим значением.

2. Возможно меньшее отклонение разности потенциалов между электродами от э. д. с. при работе источника тока. Это отклонение вызвано поляризацией электродов источника тока и падением напряжения на его внутреннем сопротивлении $R_{\text{внутр}}$. Следовательно, напряжение U на клеммах источника тока, находящегося под нагрузкой, равно

$$U = E - |\Delta E_{\text{к}}| - |\Delta E_{\text{а}}| - IR_{\text{внутр}}, \quad (IX.6)$$

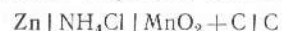
где $\Delta E_{\text{к}}$ и $\Delta E_{\text{а}}$ — поляризации катода и анода соответственно; I — ток. Таким образом, важной характеристикой источника тока является зависимость между U и I . Увеличение U достигается двумя путями. С одной стороны, стремятся снизить поляризацию анода и катода за счет создания условий, при которых электрохимические процессы протекают максимально быстро. С другой стороны, стремятся максимально уменьшить внутреннее сопротивление источника тока, что достигается особенностями конструкции источника (например, уменьшением межэлектродного расстояния), применением электролитов с высокой электропроводностью и т. д.

3. Большая удельная емкость источника тока, т. е. большой запас электричества в расчете на единицу массы или объема. Эту характеристику определяют при помощи кривых разряда, представляющих зависимость между напряжением источника тока и временем разряда при $I = \text{const}$.

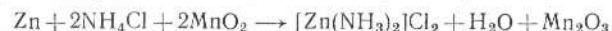
4. Максимально высокая удельная мощность, т. е. максимально большое количество энергии, отдаваемой в единицу времени единицей массы или объема источника тока. Одним из важных факторов, определяющих эту величину, является поверхность соприкосновения материала электродов с раствором. Поэтому часто применяют губчатые или пористые электроды с большими поверхностями. Применение таких электродов позволяет, кроме того, снизить поляризацию электродов, поскольку при данном I уменьшается плотность тока.

5. Максимально низкий саморазряд. Саморазрядом называют потерю емкости источником тока при разомкнутой цепи. Одной из причин саморазряда служит образование на электродах локальных элементов (вследствие присутствия загрязнений в электролите или в материалах электродов, неоднородности последних и др.), работа которых приводит к бесполезному расходованию электрохимически активных веществ и к разрушению электродов.

Электрохимические источники тока делят на три группы: первичные источники тока, вторичные источники тока (аккумуляторы) и электрохимические генераторы. Наиболее распространенным примером первого типа источников тока может служить элемент Лекланше:



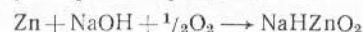
Этот элемент имеет э. д. с. 1,5÷1,8 В. В раствор NH_4Cl добавляют муку или крахмал и некоторые соли (ZnCl_2 , CaCl_2 , HgCl_2). Угольный стержень, окруженный $\text{MnO}_2 + \text{C}$, выполняет роль второго электрода. Токообразующая реакция сводится к процессу



Широко известны воздушно-цинковые элементы (например, элемент «Крона ВЦ»):



с э. д. с. ~1,4 В и суммарным процессом



Окисно-ртутные элементы



имеют более низкую э. д. с. (~1,34 В), чем элементы Лекланше, но обладают большей удельной мощностью, низким саморазрядом, меньшей поляризуемостью и могут быть изготовлены в виде миниатюрных таблеток. При работе этих элементов происходит реакция

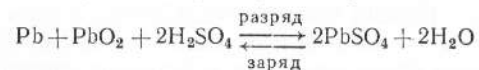


Первичные источники тока становятся непригодными после израсходования веществ, из которых они были выполнены.

Аккумуляторами называются такие гальванические элементы, которые допускают многократное использование. Токообразующие вещества в аккумуляторах могут образовываться при пропускании через аккумулятор постоянного электрического тока от другого источника. Процесс регенерации активных веществ называют зарядом аккумулятора. Классическим примером и одним из наиболее распространенных типов аккумуляторов является свинцовый аккумулятор:



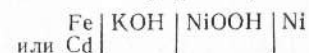
с электродами из свинца и двуокиси свинца и с 25—30%-ным водным раствором серной кислоты в качестве электролита. При генерировании тока происходит следующий суммарный процесс:



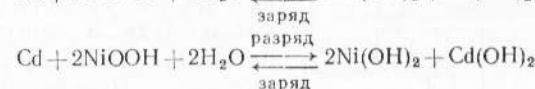
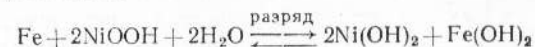
При разряде аккумулятора этот процесс протекает справа налево. Э. д. с. свинцового аккумулятора достигает 2,1 В. Это одно из наиболее высоких значений э. д. с. для водных растворов. Основные недостатки свинцового аккумулятора — малая удельная емкость (на

единицу массы) и сравнительно небольшой срок службы, главным образом, из-за постепенной сульфатации электродов (неполного превращения PbSO_4 в Pb и PbO_2 при заряде аккумулятора).

Значительное распространение имеют также щелочные — железо- или кадмий-никелевые — аккумуляторы



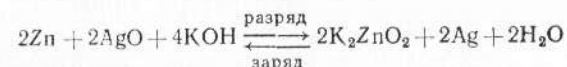
с э. д. с. 1,35—1,40 В. Суммарные уравнения электродных процессов в этих аккумуляторах:



Особый интерес представляют серебряно-цинковые аккумуляторы как источники тока с высокой удельной мощностью и удельной емкостью. В этих аккумуляторах используются электроды из цинка и окиси (или перекиси) серебра, а электролитом служит водный раствор KOH :



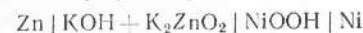
Э. д. с. этого аккумулятора ~1,85 В. Суммарная реакция в серебряно-цинковом аккумуляторе отвечает уравнениям:



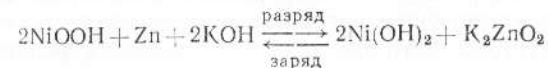
или



Однако высокая стоимость серебра препятствует широкому практическому применению серебряно-цинковых аккумуляторов. Разработан никель-цинковый аккумулятор



с э. д. с. ~1,7 В и токообразующим процессом:



Предпринимаются попытки создания аккумуляторов на базе цинк-воздушных элементов. Такие аккумуляторы обладали бы лучшими характеристиками, чем серебряно-цинковые аккумуляторы, и в то же время не содержали бы драгоценных металлов. Одна из основных трудностей при создании цинк-воздушных аккумуляторов заключается в необходимости предотвращения разрушения воздушных электродов во время зарядного процесса.

Особенность электрохимических генераторов состоит в том, что электрохимически активные вещества не закладываются заранее при

изготовлении электродов, как для обычных источников тока, а подводятся по мере израсходования. Это обеспечивает непрерывность работы источника тока теоретически в течение сколь угодно длительного времени. Принцип электрохимического генератора был сформулирован еще в прошлом веке, когда предпринимались попытки использования реакций окисления природных видов топлива для прямого получения электрической энергии. Такие устройства называли топливными элементами. Этот термин применяют часто вместо термина «электрохимический генератор».

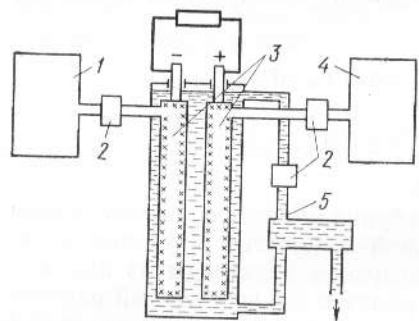


Рис. 97. Схема топливного элемента: 1 — запас восстановителя (электрохимического горючего); 2 — регулирующие устройства; 3 — электроды; 4 — запас окислителя; 5 — контур циркуляции электролита для удаления продуктов реакции

Электрохимическое горючее и окислитель подводятся к электродам, где вступают в электрохимические реакции. Электроды источника тока — катализаторы этих реакций. Специальная система обеспечивает отвод продуктов реакции.

Работы по созданию топливных элементов дали толчок развитию двух теоретических направлений современной электрохимии: теории пористых электродов и электрокатализу. Пористый электрод представляет собой совокупность контактирующих друг с другом твердых частиц с электронной проводимостью и пустот между частицами (пор). Применение пористых электродов позволяет сосредоточить в небольшом объеме сравнительно большую поверхность для протекания электродных реакций. При подаче газообразных окислителя или восстановителя электрохимические процессы протекают на таких участках пористых электродов, которые доступны как для реагирующего вещества, так и для раствора. Эффективность работы газового пористого электрода зависит, таким образом, от распределения электролита и газа в порах. Теория пористого электрода описывает кинетику процессов в пористых средах с учетом транспортных и непосредственно электрохимических или химических стадий для выбора оптимальной структуры электрода.

Достаточно высокие характеристики топливных элементов могут быть достигнуты лишь при использовании каталитически активных материалов, ускоряющих электродные процессы. Так, наиболее эффективными катализаторами для водородного и кислородного электро-

«электрохимический генератор». В качестве окислителя в топливных элементах почти всегда используют или чистый кислород, или кислород воздуха. В качестве «топлива» применяются водород, гидразин, метанол, муравьиная кислота, окись углерода, углеводороды, уголь и др. Практическое применение нашли пока первых три вида электрохимического горючего, а наибольшие успехи достигнуты в разработке водородно-кислородного топливного элемента, в котором происходит реакция $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$.

Устройство электрохимического генератора приведено на рис. 97.

дов являются дисперсные металлы платиновой группы или их сплавы. Электрохимическое окисление углеводородов с достаточными скоростями можно осуществить лишь на платиновых металлах. Раздел современной электрохимии, посвященный изучению электрохимических явлений на типичных металлах — катализаторах (металлы группы платины, Ni и др.), иногда называют электрокатализом. В электрокаталитических процессах особую роль играет хемосорбция частиц на поверхности электродов. Прочность хемосорбционных связей сильно зависит от материала электрода, что и обуславливает, в первую очередь, зависимость скоростей электрокаталитических процессов от природы катализатора. Скорость и направление этих процессов можно регулировать также, изменяя потенциал катализатора, pH и состав раствора, природу носителя, на который нанесен катализатор, и другие факторы. Электрохимические методы изучения катализаторов позволяют глубже подойти к пониманию природы катализа, на основе этих методов можно осуществлять контроль за практически важными каталитическими процессами.

В последние годы разрабатываются новые группы электрохимических источников тока. К ним относятся источники тока, в которых используются щелочные металлы, и источники тока с твердыми электролитами, обладающими ионной проводимостью.

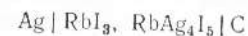
Применение щелочных металлов в качестве отрицательных электродов источников тока всегда представлялось заманчивым из-за высокого отрицательного потенциала и больших токов обмена. Однако в водных растворах использование щелочных металлов связано с чрезвычайно большими трудностями. В современных вариантах источников тока со щелочными металлами применяют расплавы солей, органические растворители (апротонные растворители) или твердые электролиты. Наиболее перспективны последние две группы источников тока. В качестве примера можно привести натрий-серный аккумулятор. Электролитом в этом аккумуляторе служит мембрана из β -алюмината натрия:



Аккумулятор работает при 300—350°C и имеет э. д. с. более 2 В. Рабочая температура определяется температурой плавления полисульфида натрия. В процессе разряда ионы натрия проходят через твердый электролит вплоть до образования в катодном пространстве Na_2S . После разряда аккумулятор может быть заряжен от внешнего напряжения до получения исходного расплава пентасульфида натрия с некоторым количеством элементарной серы. Суммарный процесс в натрий-серном аккумуляторе соответствует уравнению



Для питания различного электронного оборудования предложены миниатюрные источники тока с твердыми электролитами. Например, на основе RbAg_4I_5 разработана система



В этом элементе протекает процесс



причем источником I_2 служит RbI_3 .

3. ХЕМОТРОНИКА

Хемотроникой называют раздел электрохимии, который занимается разработкой принципов построения и способов применения электрохимических преобразователей информации, или хемотронов. Электрохимические преобразователи позволяют осуществить восприятие, хранение, переработку, воспроизведение и передачу информации и могут функционировать в качестве элементов или блоков вычислительных и управляющих устройств.

В основе действия этих приборов лежат закономерности различных электрохимических явлений и процессов. По этому признаку хемотроны подразделяют на следующие основные группы: 1) концентрационные преобразователи; 2) электрокинетические преобразователи; 3) преобразователи на основе фазовых переходов на электродах.

Преобразователи первого типа основаны на закономерностях диффузионной кинетики. В этих хемотронах используются инертные электроды

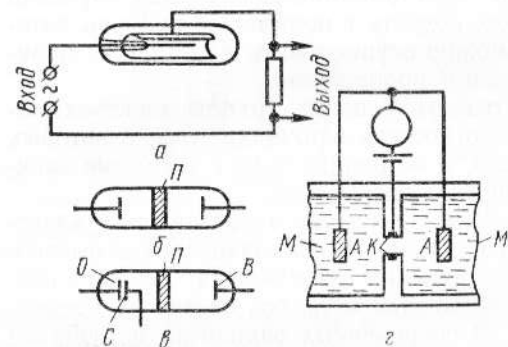


Рис. 98. Электрохимические выпрямляющий диод (а), интегрирующий диод (б), триод-интегратор (в) и датчик давления (г):

О — входной электрод; П — пористая перегородка; В — вспомогательный электрод; С — электрод считывания; К — катод; А — аноды; М — мембраны

и обратимые окислительно-восстановительные системы (иод — иодид, ферро — феррицианид и др.). На практике часто применяют платиновые электроды и систему иод — иодид. На аноде такого хемотрона окисляются ионы иода: $3\text{I}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{I}_3^-$, а на катоде восстанавливаются трииодид-ионы: $\text{I}_3^- + 2\bar{e} \rightarrow 3\text{I}^-$.

Простейший концентрационный преобразователь — электрохимический диод — представляет собой миниатюрную электрохимическую двухэлектродную ячейку из инертного материала (стекла, пластмассы и т. п.), заполненную раствором, который содержит окисленную и восстановленную формы вещества (рис. 98, а). Предположим, что поверхность одного электрода значительно меньше поверхности другого. При поляризации такой системы протекающий через нее ток лимитируется процессами на маленьком электроде. Если концентрация одной из форм, например окисленной, значительно меньше концентрации другой формы (в 10—100 раз), то описанную ячейку можно использовать для выпрямления тока. Действительно, при катодной поляризации на микроэлектроде реагируют частицы Ox с малой концен-

трацией и ток, протекающий через диод, мал. При изменении полярности на малом электроде реагирует вещество Red с большой концентрацией и через диод проходит большой анодный ток. Таким образом, выпрямительные свойства диода проявляются при различных размерах поверхностей электродов и при различных концентрациях окислителя и восстановителя. Такой диод позволяет выпрямлять токи низких и инфранизких частот. Эта особенность связана с низкой скоростью диффузионных процессов в жидкой фазе. Продукт электродного процесса накапливается вблизи поверхности малого электрода и при быстрой смене полярности не успевает уходить в раствор. В результате с ростом частоты переменного тока коэффициент выпрямления падает. Использование уравнений диффузионной кинетики позволяет рассчитать параметры электрохимического диода, указать пределы его оптимального использования и пути улучшения характеристик.

Электрохимические диоды можно использовать в качестве интеграторов, если отделить электроды пористой перегородкой (рис. 98, б). При прохождении тока в анодном отсеке уменьшается концентрация восстановленной, а в катодном — концентрация окисленной форм. Изменения концентрации Δc связаны с количеством пропущенного электричества законом Фарадея:

$$\Delta c = k \int_0^t I_{\text{вх}} dt = k \Delta Q, \quad (\text{IX.7})$$

где $I_{\text{вх}}$ — ток, проходящий через интегратор; k — константа; t — время интегрирования. Перегородка препятствует выравниванию концентрации в диоде за счет диффузии вещества. Величину Δc фиксируют по изменению интенсивности окраски, изменению разности потенциалов между электродами интегратора и т. п. Можно ввести в диод третий электрод — электрод «считывания» — и сообщить этому электроду такой потенциал, при котором в цепи считывания протекает предельный диффузионный ток по определяемому веществу (рис. 98, в). Предельный ток пропорционален концентрации реагирующего вещества, и амперметр цепи считывания можно откалибровать сразу в микрокулонах. На основе концентрационных преобразователей сконструированы также усилители низкочастотных сигналов.

На рис. 98, г представлена схема электрохимического датчика, преобразующего механические воздействия в электрические сигналы. Внешнее воздействие приводит к перетеканию электролита из одной камеры в другую. В результате меняются условия подвода реагирующего вещества к катоду К, расположенному в отверстии перегородки, разделяющей камеры. Связь электрического тока I и скорости перетекания имеет степенной характер

$$I \sim v^n, \quad (\text{IX.8})$$

где n — показатель степени; в зависимости от конструктивных особенностей датчика он лежит в пределах от 0,33 до 1. Поэтому датчик не только преобразует механическое воздействие в электрический сигнал, но и проводит операцию извлечения корня (например, квадрат-

ного при $n=0,5$). Сконструированы электрохимические датчики, позволяющие определить перепад давления $1 \cdot 10^{-6}$ атм.

Для преобразования механического воздействия в электрический сигнал может быть эффективно использован ртутный электрод. При деформации мениска ртутного электрода, находящегося под заданным потенциалом, через цепь протекает электрический ток — ток заряжения, связанный с изменением площади границы ртуть — электролит.

Электрокинетические датчики основаны на закономерностях электрокинетических явлений. Электрокинетические явления отражают взаимосвязь между перемещением двух фаз относительно друг друга и электрическим полем двойного слоя на границе раздела фаз. В электрокинетических преобразователях используют два типа систем: системы, состоящие из твердой и жидкой фаз в отсутствие внешнего электрического поля, и системы из двух фаз в электрическом поле, создаваемом электродами. В первом типе систем возможны следующие два рода явлений. Если под действием внешнего давления продавливать раствор электролита через пористую перегородку, то между электродами, расположенными по обе стороны перегородки, возникает разность потенциалов, называемая потенциалом течения. При оседании твердых частиц в электролите между электродами, находящимися на разных высотах, появляется разность потенциалов, называемая потенциалом седиментации.

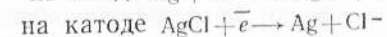
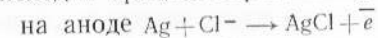
Во втором типе систем также возможны две группы электрокинетических явлений: при наложении электрического поля происходит движение жидкости через пористую перегородку (электроосмос) или движение твердых взвешенных частиц относительно жидкости (электрофорез). Потенциалы течения и седиментации являются обращением электроосмоса и электрофореза. Электроосмос и электрофорез были открыты Ф. Ф. Рейсом в 1808 г.

Если механическая энергия превращается в электрическую, то такой режим работы хемотрона называют генераторным. При насосном режиме, наоборот, электрическая энергия превращается в механическую. Электрокинетические преобразователи позволяют измерять изменение давления, вибрации, ускорения, ударные перегрузки, используются как микронасосы, микродозаторы, интеграторы с памятью и выполняют также другие функции. Некоторые типы таких хемотронов могут надежно работать вплоть до ультразвуковых частот.

В электрохимических преобразователях на основе фазовых переходов на электродах используют процессы катодного осаждения и анодного растворения металлов (меди, серебра и др.) на инертных электродах или электродах из того же металла; процессы восстановления или образования пленок солей или окислов ($\text{AgCl} + \bar{e} \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$; $\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cd} + 2\text{OH}^-$ и др.); процессы выделения и ионизации водорода и др. Приведем некоторые примеры хемотронов данного типа. В качестве электрохимических счетчиков машинного времени используют малогабаритные кулонометры. Трубку из прозрачного материала заполняют двумя столбиками ртути, разделенными столбиком электролита. С обоих концов трубку герметично закрывают. Прибор включают в цепь питания контролируемого оборудования так, чтобы через

счетчик проходил постоянный по величине и направлению ток. В результате ртуть растворяется с поверхности одного столбика и осаждается на поверхность другого, что вызывает изменение длин электродов в соответствии с законом Фарадея.

На принципе кулонометра построены также интеграторы дискретного действия. Однако для считывания интеграла используется скачок потенциала на одном из электродов при переходе с его поверхности в раствор предварительно осажденного на нем металла. Наибольшее распространение получил хлор-серебряный интегратор. В небольшую ампулу, заполненную раствором хлорида натрия с добавками некоторых веществ, вводят два серебряных электрода; на одном из электродов формируют слой хлорида серебра. При пропускании тока в этом датчике происходит процесс переноса AgCl :



Полное снятие AgCl с серебра характеризуется резким скачком потенциала этого электрода. Предложены электрохимические управляемые сопротивления, которые представляют собой инертные электроды с некоторым омическим сопротивлением. При катодном осаждении на эти электроды меди или серебра их сопротивление уменьшается. Такие устройства могут применяться как аналоговые элементы памяти в автоматических системах.

Многие электрохимические системы обладают резкой нелинейностью, что позволяет осуществить высокую чувствительность преобразования при малых затратах мощности. Например, сильная зависимость емкости в районе пиков адсорбции — десорбции органического вещества от потенциала может быть использована для построения управляемых электрохимических конденсаторов, емкость которых сильно зависит от разности потенциалов на их обкладках (так называемые вариконды). Включение вариконда в колебательный контур позволяет резко повысить чувствительность и избирательность радиоприемных устройств.

В последние годы для построения электрохимических преобразователей начали применять твердые электролиты, что позволяет конструировать более миниатюрные и долговечные устройства. Описаны электрохимические управляемые сопротивления на основе AgI , интегратор-кулонометр, представляющий собой ячейку $\text{Ag}|\text{Ag}_2\text{S}|\text{Au}$, и другие хемотроны. Разработка электрохимических преобразователей стимулирует исследования кинетики электродных процессов применительно к специфическим условиям их протекания в этих устройствах (микроэлектроды, малые объемы электролита, малые расстояния между электродами, влияние различных добавок на электрохимические реакции и т. п.).

4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

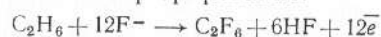
Электрохимическое производство химических продуктов составляет большую отрасль современной химической промышленности. Среди крупнотоннажных электрохимических производств на первом

месте стоит электролитическое получение хлора и щелочей, которое основано на электролизе водного раствора поваренной соли. В настоящее время используют два метода электролиза: с ртутным катодом и с твердым катодом (диафрагменный метод). На ртутном катоде разражаются ионы Na^+ и образуется амальгама, которую выводят из электролизера, разлагают водой, получая водород и щелочь, и снова возвращают в электролизер. На твердом катоде, в качестве которого используют определенные марки стали с относительно низким водородным перенапряжением, выделяется водород, а электролит подщелачивается. Диафрагма служит для предотвращения соприкосновения выделяющегося на аноде хлора со щелочным раствором. На аноде обоих типов электролизеров выделяется хлор, а также возможен разряд ионов гидроксила и молекул воды с образованием кислорода. Материал анода должен обладать высокой химической стойкостью. В качестве анодов используют магнетит, двуокись марганца, уголь, графит. В последнее время удалось разработать новые малоизнашиваемые аноды из титана, покрытого окислами рутения (окисно-рутениво-титановые аноды). Процессы хлорной промышленности являются важным объектом электрохимического исследования.

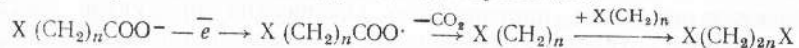
Электролиз воды для получения водорода и кислорода, а также тяжелой воды известен давно и базируется на закономерностях катодного выделения водорода и анодного выделения кислорода на электродах. Электролиз воды приобретает интерес в связи с проблемой «водородной энергетики» — использования водорода в качестве источника энергии и сырья, не приводящего к загрязнению окружающей среды.

Важное значение имеет электрохимическое производство гипохлоритов, хлоратов, хлорной кислоты и перхлоратов, перекиси водорода, надсерной кислоты и персульфатов, перманганата, двуокиси марганца и других веществ.

Электрохимические методы открывают широкие возможности для синтеза различных органических соединений. Так, на катоде можно осуществить восстановление двойных и тройных связей, причем соединения с двойными связями часто вступают в реакцию электрохимической димеризации с образованием гидродимеров. Описаны реакции электрохимической гидроциклизации, катодного восстановления нитро-соединений, нитрилов и других веществ с различными функциональными группами, катодное отщепление галоидов от галоидорганических соединений. На аноде могут быть окислены разнообразные органические вещества, осуществлены реакции замещения и присоединения, например электрохимическое фторирование:

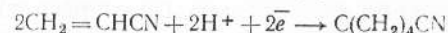


или реакции алкоксилирования, ацетоксилирования и т. п. Окисление карбоновых кислот при высоких анодных потенциалах протекает с образованием свободных радикалов, которые участвуют в реакции декарбоксилирования с последующей димеризацией:



где $\text{X} - \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$; F; Cl; CH_3COOC ; CN и др.

В промышленности использованы пока лишь немногие процессы электросинтеза органических соединений. Одной из причин служит то, что механизм электродных реакций с участием органических веществ изучен пока недостаточно. В промышленном масштабе реализован, например, процесс электрохимической гидродимеризации акрилонитрила на свинцовом электроде с образованием адиподинитрила (полупродукта синтеза нейлона и полиуретановых смол):



Практическое применение находит электросинтез эфира себациновой кислоты



который является ценным пластификатором и исходным продуктом в синтезе полиамидного волокна.

5. ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ И ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

Электролиз водных растворов — важная отрасль металлургии тяжелых цветных металлов: меди, висмута, сурьмы, олова, свинца, никеля, кобальта, кадмия, цинка. Он применяется также для получения благородных и рассеянных металлов, марганца и хрома. Электролиз используют непосредственно для катодного выделения металла после того, как он был переведен из руды в раствор, а раствор подвергнут очистке. Такой процесс называют электроэкстракцией. Электролиз применяется также для очистки металла — электролитического рафинирования. Этот процесс состоит в анодном растворении загрязненного металла и в последующем его катодном осаждении. Рафинирование и электроэкстракцию проводят с жидкими электродами из ртути и амальгам (амальгамная металлургия) и с электродами из твердых металлов. К электролитическим способам получения металлов относят также цементацию — восстановление ионов металла другим более электроотрицательным металлом. Цементация основана на тех же принципах, что и электрохимическая коррозия при наличии локальных элементов. Выделение металлов осуществляют иногда восстановлением их водородом, которое также может включать электрохимические стадии ионизации водорода и осаждение ионов металла за счет освобождающихся при этом электронов.

В гидроэлектрометаллургии важную роль играют процессы совместного выделения или растворения нескольких металлов, совместного выделения металлов и молекулярного водорода на катоде и адсорбции компонентов раствора на электродах. Электролиз используют также для приготовления металлических порошков, причем в этом процессе необходимо выяснение условий и механизма образования порошков с заданными свойствами.

Электролизом криолит-глиноземного расплава ($\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Al}_2\text{O}_3$) получают алюминий-сырец, очистку которого осуществляют методом электролитического рафинирования. Для этого в качестве анода ис-

пользуют расплав алюминия, содержащий до 35% меди (для утяжеления расплава) и потому находящийся на дне электролизера. Средний жидкий слой ванны содержит $BaCl_2$, AlF_3 и NaF , а верхний слой — расплавленный рафинированный алюминий — служит катодом. Электролиз расплава хлорида магния или обезвоженного карналита — наиболее распространенный способ получения магния. Электролитическое рафинирование магния проводят подобно электролитическому рафинированию алюминия. Электролизом расплавов в промышленном масштабе получают щелочные и щелочноземельные металлы, бериллий, титан, фтор.

В настоящее время широкое применение находит гальванотехника — нанесение покрытий в виде металлов и сплавов (гальваностегия) и изготовление и размножение металлических копий (гальванопластика). В гальваностегии распространены электролитическое цинкование и кадмирование, лужение (т. е. покрытие оловом), свинцевание, меднение, хромирование, покрытие металлами группы железа, благородными металлами и т. п. При этом важной задачей является приготовление покрытий с заданными свойствами. Эта задача не может быть решена без знания механизма процесса электрокристаллизации металлов, что стимулирует соответствующие многочисленные исследования. Для регулирования скорости электрокристаллизации и получения осадков с заданными свойствами часто используют не простые, а комплексные электролиты и в растворы добавляют органические вещества, адсорбирующиеся на поверхности электрода.

6. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Электрохимические методы широко применяются при проведении анализов в ходе контроля за различными производственными процессами и в научных исследованиях.

На закономерностях электропроводности растворов основан кондуктометрический метод, который состоит в измерении электропроводности исследуемых систем. Этот метод позволяет найти содержание индивидуального вещества в растворе, если предварительно построить соответствующую калибровочную кривую для зависимости электропроводности от концентрации этого вещества. При помощи этого метода с высокой точностью определяют растворимость труднорастворимых соединений и константы ионных равновесий. В методе кондуктометрического титрования измерения электропроводности используют для определения конечной точки титрования. Например, при титровании сильной кислоты сильным основанием вместо ионов H_3O^+ в растворе появляются катионы основания с более низкой электропроводностью, т. е. добавление щелочи к кислоте вызывает уменьшение электропроводности раствора. При дальнейшем добавлении щелочи в растворе появляются ионы гидроксила и электропроводность снова возрастает. Таким образом, в точке нейтрализации система обладает минимумом электропроводности. Кондуктометрическое титрование применяется и при реакциях,

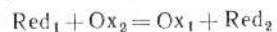
сопровождающихся образованием осадков. В зависимости от природы исходных веществ и продуктов реакции осаждения в точке эквивалентности наблюдают или минимум электропроводности, или резкое ее возрастание. Во втором случае до точки эквивалентности электропроводность остается практически постоянной.

Измерение электродных потенциалов лежит в основе потенциометрии. Потенциометрия применяется, например, для определения конечных точек титрования (потенциометрическое титрование). В зависимости от типа используемых при титровании реакций различают потенциометрическое титрование по методу осаждения, комплексообразования, нейтрализации и окислительно-восстановительное потенциометрическое титрование. В первых двух разновидностях потенциометрического титрования используют электроды, обратимые по отношению к ионам, которые входят в состав осадка или комплексного соединения. Потенциал таких электродов определяют относительно какого-либо электрода сравнения в ходе постепенного добавления титранта. Потенциометрическое титрование, например, очень удобно для определения анионов, образующих нерастворимые соли с ионом серебра. При этом часто в качестве индикаторного используют серебряный электрод.

Рассмотрим потенциометрическое титрование раствора $AgNO_3$ раствором KCN . При добавлении KCN вначале потенциал Ag -электрода изменяется медленно (рис. 99). Вблизи точки эквивалентности, отвечающей образованию нерастворимой соли $AgCN$, концентрация ионов серебра резко убывает, что приводит к резкому изменению потенциала. Используя соотношение для произведения растворимости и уравнение Нернста, можно рассчитать потенциал электрода во время титрования и показать, что изменение потенциала в конечной точке будет происходить тем резче, чем меньше произведение растворимости осаждаемой соли. При дальнейшем прибавлении KCN обнаруживается еще один участок резкого изменения потенциала, отвечающий добавлению еще одного эквивалента KCN . Это изменение потенциала соответствует переходу $AgCN$ в комплексный ион $Ag(CN)_2^-$. Изменение потенциала при комплексообразовании зависит от константы комплексообразования и может быть использовано для ее определения, в том числе и в условиях ступенчатого комплексообразования. Таким образом, потенциометрическое титрование позволяет осуществить количественное определение иона, состава комплексного соединения и константы комплексообразования.

Конечную точку титрования в реакции нейтрализации определяют при помощи электрода, потенциал которого зависит от концентрации ионов водорода: водородного, хингидронного, стеклянного, сурьмяного и т. п. В конечной точке титрования происходит резкое изменение потенциала электрода, характер которого зависит от константы диссоциации кислоты и основания и от концентрации раствора. Разработаны методы дифференциального потенциометрического титрования, когда фиксируется не потенциал электрода E в функции от количества титранта V , а зависимость $\Delta E/\Delta V$ от V . В точке эквивалентности $\Delta E/\Delta V$ максимально.

При потенциометрическом окислительно-восстановительном титровании используют электроды из инертного металла (например, платины). При титровании протекает реакция



Первые порции Ox_2 вызывают сравнительно быстрое изменение потенциала индикаторного электрода, поскольку небольшое изменение количества Ox_1 резко увеличивает его относительное содержание (рис. 100). Когда количества Red_1 и Ox_1 становятся сравнимыми, потенциал изменяется относительно медленно. При избытке Ox_1 снова

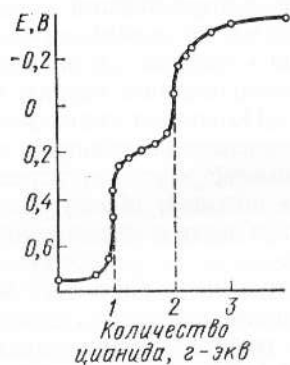


Рис. 99. Кривая потенциометрического титрования раствора соли серебра раствором цианида калия

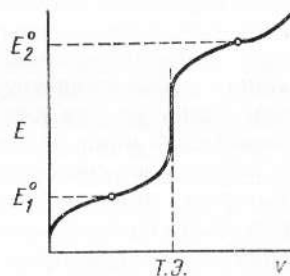


Рис. 100. Кривая окислительно-восстановительного титрования:

E_1^0 и E_2^0 — стандартные потенциалы систем Ox_1/Red_1 и Ox_2/Red_2 ; Т. э. — точка эквивалентности

потенциал изменяется быстро, так как небольшое изменение Red_1 при малом содержании ее в растворе приводит к значительному изменению соотношения между окисленной и восстановленной формами. Направление окислительно-восстановительной реакции определяется соотношением стандартных потенциалов Ox_1/Red_1 и Ox_2/Red_2 . По достижении точки эквивалентности потенциал электрода начинает определять титрующая система. Надежное определение конечной точки титрования возможно, если стандартные потенциалы титруемой и титрующей систем различаются достаточно сильно.

На основе законов Фарадея разработаны методы весового электролиза и кулонометрии. Весовой электролиз состоит в выделении на электроде определяемого компонента в виде продукта известного состава (металлического осадка, оксида, соли и т. п.) и последующей регистрации изменения массы электрода. При кулонометрии содержание вещества определяют по количеству электричества, затраченного на его электрохимическое превращение в другой продукт. В зависимости от состава анализируемого раствора или расплава электролиз и кулонометрию проводят в гальваностатическом (при постоянном токе) или в потенциостатическом (при

постоянном потенциале) режимах. Окончанию процесса в гальваностатических условиях отвечает резкое изменение потенциала электрода. В потенциостатических условиях окончанию электрохимического процесса с участием определяемого вещества отвечает падение до нуля тока в цепи. Электроанализ или кулонометрия в потенциостатическом режиме (при контролируемом потенциале) удобны, если система содержит несколько компонентов, способных участвовать в электродном процессе, например несколько типов металлических ионов, которые могут быть выделены на электроде в виде металла. Предварительно устанавливают потенциалы разряда ионов, а затем последовательно выделяют ионы, начиная с наиболее легко восстанавливаемых.

Разработан метод кулонометрического титрования, при котором за счет пропускания через систему электрического тока генерируют на электроде вещество, способное вступать в химическое взаимодействие с определяемым компонентом. Конец титрования фиксируют по началу накопления в системе генерируемого вещества. Количество электричества, пропущенного через электрод к этому времени, характеризует содержание определяемого компонента.

В современном производстве и технике важную роль играют получение и использование особо чистых и сверхчистых веществ. Для определения примесей или следов посторонних веществ в различных материалах можно с успехом применять электрохимические методы. При обсуждении возможностей этих методов особое внимание уделяется нижнему пределу концентраций, который доступен аналитическому определению.

В практике электрохимических и аналитических исследований широко применяется хронопотенциометрия, основанная на определении зависимости потенциала E от времени t при заданном токе или при изменении тока по заданному закону. Наиболее простой разновидностью хронопотенциометрии является хронопотенциометрия при постоянном токе: $I = \text{const}$. При этом условии градиент концентрации реагирующего вещества у поверхности электрода остается постоянным, однако сама концентрация у поверхности (c^s) постепенно уменьшается. Когда c^s падает до нуля, потенциал электрода резко смещается до значений, при которых вступают в реакцию другие компоненты системы. Время от начала электролиза до скачка потенциала называют переходным временем τ . Если электродный процесс лимитируется диффузией реагирующего вещества к поверхности электрода, то объемная концентрация этого вещества c^0 , плотность тока i и переходное время связаны уравнением (Г. Сэнд, 1901)

$$c^0 = 2i \sqrt{\tau} / nF \sqrt{\pi D}. \quad (\text{IX.11})$$

Таким образом, концентрация вещества пропорциональна $i \sqrt{\tau}$ и, пользуясь калибровочным графиком в координатах $i \sqrt{\tau} - c^0$, можно определить c^0 . Концентрация по этому графику определяется точно, если можно пренебречь током заряжения двойного электрического слоя. Чувствительность хронопотенциометрии ограничена концентрациями $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ г-экв/л. Поэтому представляет интерес инверсионная амальгамная хронопотенциометрия. Она вклю-

чает предварительное накопление определяемого вещества в виде амальгамы выдержкой висячей ртутной капли при заданном потенциале в изучаемом растворе и последующее измерение кривых потенциал — время.

Среди электрохимических методов анализа по широте применения и распространенности особое место занимает полярография (см. гл. VIII) и многочисленные ее видоизменения. На основе полярографии развит метод амперометрического титрования. Конец титрования определяют по падению до нуля предельного диффузионного тока по определяемому веществу в ходе его осаждения, связывания в комплекс и т. п. Если же это вещество электрохимически не активно, то в качестве осадителя или комплексообразователя подбирают соединение, которое может окисляться или восстанавливаться. Тогда после осаждения или связывания в комплекс определяемого вещества в цепи появляется ток.

На использовании ртутного капельного электрода основан адсорбционный полярографический анализ. Если в растворе присутствуют небольшие количества поверхностно-активных органических веществ, то их адсорбция на ртутном капельном электроде тормозит тангенциальные движения его поверхности и подавляет полярографические максимумы. При определенных условиях по относительному снижению полярографических максимумов 2-го рода можно обнаружить в растворе 10^{-8} — 10^{-9} моль/л поверхностно-активных органических веществ.

Аналитические возможности классического полярографического метода могут быть расширены, если фиксировать зависимость производной тока по потенциалу $\left| \frac{dI}{dE} \right|$ от E . Эта разновидность полярографии называется дифференциальной полярографией. Продифференцировав по потенциалу уравнение полярографической волны [уравнение (VIII.32)] и проанализировав полученное выражение, легко прийти к выводу, что дифференциальная полярограмма имеет вид симметричного пика, высота h которого пропорциональна \bar{I}_d (а следовательно, и c^0), а потенциал пика соответствует потенциалу полувольты (рис. 101).

Переменная полярография состоит в том, что на ячейку, кроме постоянного напряжения накладывают еще и переменную разность потенциалов небольшой амплитуды U_0 ($U_0 \leq 40$ мВ). При помощи специального устройства фиксируют зависимость амплитуды переменной составляющей тока I_a от среднего потенциала E . Эта зависимость называется переменноточной полярограммой. Если величина I_a регистрируется в момент t после образования ртутной капли, то выражение для I_a имеет вид

$$I_a = 1,16 U_0 \sqrt{\omega t} \left| dI/dE \right|, \quad (IX.12)$$

где ω — частота переменного тока. Из уравнения (IX.12) следует, что переменноточная полярограмма имеет такую же форму, что и дифференциальная полярограмма. Поэтому качественный и количественный анализ в переменноточной полярографии проводится так же, как и в дифференциальной.

Из-за наличия тока заряжения двойного слоя нижний предел определяемых концентраций оказывается примерно таким же, что и в классической полярографии. Этот предел можно повысить при помощи видоизменений переменноточной полярографии: вектор-полярографии и квадратно-волновой полярографии.

В вектор-полярографии регистрируется не вся амплитуда переменного тока, а лишь та ее часть, которая находится в фазе с наложенным от генератора переменным напряжением. Выделение этой составляющей достигается при помощи фазового детектора. Составляющая емкостного тока, находящегося в фазе с напряжением, оказывается существенно ниже, чем в обычной переменноточной полярографии, что позволяет определять концентрации $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

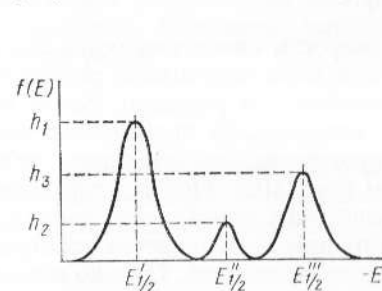


Рис. 101. Характерная форма дифференциальной, переменноточной, квадратно-волновой и вектор-полярограмм при наличии в растворе трех восстанавливаемых веществ с потенциалами полувольт $E'_{1/2}$, $E''_{1/2}$ и $E'''_{1/2}$.

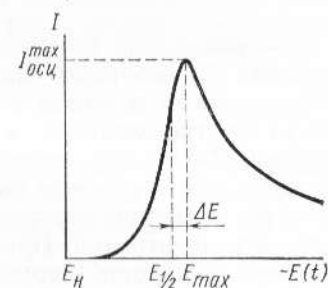


Рис. 102. Осциллографическая полярограмма при разряде одного вещества:

$I_{осц}^{max}$ — максимальный ток восстановления; E_{max} — потенциал максимума осциллополярограммы; $E_{1/2}$ — потенциал полувольты

В квадратно-волновой полярографии на каплю, имеющую некоторый средний потенциал, накладываются колебания потенциала прямоугольной формы с небольшой амплитудой и фиксируется амплитуда переменного тока в конце каждого полупериода прямоугольных колебаний. При этом ток заряжения оказывается существенно меньше тока электрохимической реакции. Чувствительность квадратно-волновой полярографии $\sim 10^{-8}$ — $5 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Форма квадратно-волновой и вектор-полярограмм остается такой же, как и обычных переменноточных полярограмм (рис. 101).

В импульсной полярографии электрод, находящийся при заданном значении среднего потенциала, поляризуют прямоугольными импульсами, высота которых линейно возрастает во времени. Получаемая при этом полярограмма идентична по форме классической полярограмме, но с сильно увеличенным предельным током, поскольку промежуток времени с момента наложения импульса до момента измерения тока оказывается намного короче периода жизни капли. В дифференциальной импульсной полярографии потенциал электрода изменяют по линейному закону и одновременно налагают

одионые импульсы прямоугольного напряжения около 30 мВ и длительностью $\sim 0,04$ с. Измерение тока проводят, когда емкостный ток сильно снижается. Чувствительность импульсной и квадратно-волновой полярографии примерно одинакова.

В осциллографической полярографии на ячейку накладывается разность потенциалов, изменяющаяся во времени по определенному закону, и регистрируется зависимость тока от времени. Наибольшее распространение получила осциллографическая полярография в потенциодинамических условиях, иначе называемая линейной вольтамперометрией, когда потенциал электрода линейно изменяется во времени:

$$E = E_n - vt, \quad (IX.13)$$

где E_n — начальный потенциал; v — скорость изменения потенциала. Потенциал E_n выбирают так, чтобы при этом потенциале реагирующее вещество не вступало в электрохимическую реакцию. Затем потенциал быстро смещают в область потенциалов предельного тока диффузии. Осциллографическая полярограмма представляет собой кривую с несимметричным максимумом (рис. 102). При E_n ток равен нулю и концентрация реагирующего вещества у поверхности равна его объемной концентрации. При сдвиге потенциала начинается электродный процесс, скорость которого растет с поляризацией. Однако возрастание скорости процесса приводит к уменьшению c^s и увеличению толщины диффузионного слоя, что вызывает спад тока. Когда концентрация у поверхности оказывается близкой к нулю, изменение тока происходит пропорционально $1/\sqrt{t}$. Выражение для максимального тока в осциллографической полярографии $I_{\text{осц}}^{\text{max}}$ имеет вид (Дж. Рэндлс, А. Шевчик)

$$I_{\text{осц}}^{\text{max}} = 2,72n^{3/2} sD^{1/2} v^{1/2} c^0, \quad (IX.14)$$

где коэффициент 2,72 соответствует следующим размерностям: $[I_{\text{осц}}^{\text{max}}] = \text{А}$; $[s] = \text{м}^2$; $[D] = \text{м}^2/\text{с}$; $[v] = \text{В}/\text{с}$; $[c^0] = \text{моль}/\text{л}$. При определении природы реагирующего вещества необходимо учитывать, что потенциал максимума осциллографической полярограммы не совпадает с потенциалом полувольты, а сдвинут относительно него в отрицательную сторону для процесса электровосстановления на ΔE :

$$\Delta E = E_{1/2} - E_{\text{max}} = 1,1RT/nF. \quad (IX.15)$$

Выражения (IX.14) и (IX.15) справедливы лишь для процессов, скорость которых определяется стадией диффузии.

Чувствительность осциллографической полярографии близка к чувствительности классической и переменноточной полярографии в аналогичных условиях. Для определения ультрамалых количеств катионов металлов в растворах применяют осциллографическую полярографию с накоплением, или инверсионную полярографию. Для этого E_n висячей капли (или какого-нибудь индифферентного электрода) выбирают таким образом, чтобы определяемые катионы могли разрядиться с образованием амальгамы или металлического осадка на поверхности твердого электрода, а затем линейно

смещают потенциал электрода в анодную сторону и измеряют ток анодного растворения определяемого металла. При достаточно большом времени предварительной выдержки можно «накопить» на электроде определяемое вещество, концентрация которого в растворе лежит за пределами чувствительности обычного полярографического метода.

Интересные аналитические возможности предоставляют тонкослойные методы в электрохимии. Эти методы основаны на использовании электрохимических ячеек с очень маленьким расстоянием l между электродами (10^{-4} — 10^{-5} м) и, следовательно, с небольшим количеством раствора. Так как толщина диффузионного слоя ограничена расстоянием между электродами и объем раствора мал, математические соотношения для различных электрохимических методов упрощаются. Например, максимальный ток в линейной вольтамперометрии равен

$$I_{\text{max}} = \frac{n^2 F^2 s l v c^0}{4RT}, \quad (IX.16)$$

т. е. прямо пропорционален объемной концентрации реагирующего вещества и скорости развертки. Переходное время в тонкослойном варианте хронопотенциометрии также прямо пропорционально c^0 :

$$\tau = \frac{nFslc^0}{i}, \quad (IX.17)$$

что существенно упрощает проведение анализа.

В области анодных потенциалов, когда ртутный электрод подвергается анодному растворению, широко применяется метод вращающегося дискового электрода (см. гл. VIII).

Рассмотренные разнообразные электрохимические методы применяются не только при проведении качественного и количественного анализа, но и для исследования строения двойного электрического слоя, адсорбции водорода, кислорода, органических и неорганических веществ на электродах, кинетики и механизма электродных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

- Агладзе Р. И. и др. Прикладная электрохимия. М.—Л., «Химия», 1975.
- Алабышев А. Ф. и др. Прикладная электрохимия. М.—Л., «Химия», 1974.
- Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. «Высшая школа», 1975.
- Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. «Мир», 1974.
- Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. «Высшая школа», 1975.
- Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батраков В. В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.—Л., «Наука», 1968.
- Дамаскин Б. Б. Принципы современных методов изучения электрохимических реакций. Изд-во МГУ, 1965.
- Делахей П. Новые приборы и методы в электрохимии. ИЛ, 1957.
- Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. «Мир», 1967.
- Делимарский Ю. К., Марков Б. Ф. Электрохимия расплавленных солей. Металлургиздат, 1960.
- ЖВХО им. Менделеева. 1971, 16, вып. 6.
- Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. М.—Л., «Химия», 1966.
- Ионоселективные электроды. Сб. статей под ред. Р. Дарста. «Мир», 1972.
- Итоги науки. «Электрохимия». 1960—1977, вып. 1—12. ВИНТИ АН СССР.
- Колдин Е. Быстрые реакции в растворе. «Мир», 1966.
- Корыта И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия, «Мир», 1977.
- Кравцов В. И. Электродные процессы в растворах комплексов металлов. Изд-во ЛГУ, 1969.
- Крюкова Т. А., Синякова С. И., Арефьева Г. В. Полярографический анализ. М.—Л., Госхимиздат, 1959.
- Латимер В. Окислительные состояния элементов. ИЛ, 1954.
- Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов. ИЛ, 1962.
- Методы измерения в электрохимии, т. 1 и 2. Под ред. Э. Егера и А. Залкинда. «Мир», 1977.
- Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. М.—Л., «Химия», 1976.
- Некоторые проблемы современной электрохимии. Сб. статей. ИЛ, 1958.
- Никольский Б. П. и др. Окредметрия. М.—Л., «Химия», 1975.
- Новые проблемы современной электрохимии. Сб. статей. ИЛ, 1962.
- Дж. Ньюмен. Электрохимические системы. «Мир», 1977.
- Основные вопросы современной теоретической электрохимии. Сб. статей. «Мир», 1965.
- Плесков Ю. В., Филиновский В. Ю. Вращающийся дисковый электрод. М.—Л., «Наука», 1972.

- Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. ИЛ, 1963.
- Современные аспекты электрохимии. Сб. статей. «Мир», 1967.
- Скорчеллетти В. В. Теоретическая электрохимия. М.—Л., «Химия», 1974.
- Современные проблемы электрохимии. Сб. статей. «Мир», 1971.
- Томилов А. П. и др. Электрохимия органических соединений. М.—Л., «Химия», 1968.
- Усп. химии, 1975, 44, вып. 11.
- Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.—Л., «Химия», 1967.
- Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов. Изд-во МГУ, 1952.

ОГЛАВЛЕНИЕ

От авторов	3
Введение	4
Раздел первый. Теория электролитов	7
Глава I. Классическая теория электролитической диссоциации	7
1. Экспериментальные доказательства существования ионов в растворах электролитов (7). 2. Основные положения теории Аррениуса (9). 3. Ионные равновесия в растворах электролитов (11). 4. Недостатки классической теории электролитической диссоциации (16)	
Глава II. Ион — дипольное взаимодействие в растворах электролитов	17
1. Механизмы образования растворов электролитов (17). 2. Энергия кристаллической решетки (18). 3. Энергия сольватации (21). 4. Реальная и химическая энергии сольватации (24). 5. Энтропия сольватации и числа сольватации ионов (27)	
Глава III. Ион — ионное взаимодействие в растворах электролитов	28
1. Термодинамическое описание равновесий в растворах электролитов (28). 2. Распределение ионов в растворе электролита и потенциал ионной атмосферы (33). 3. Теория Дебая — Гюккеля и коэффициенты активности (37). 4. Применение теории Дебая — Гюккеля к слабым электролитам (43). 5. Растворимость и теория Дебая — Гюккеля (44). 6. Ионная ассоциация в растворах электролитов (45). 7. Современные подходы к описанию термодинамических свойств растворов электролитов (47). 8. Полиэлектролиты (49)	
Глава IV. Неравновесные явления в растворах электролитов	52
1. Общая характеристика неравновесных явлений в растворах электролитов (52). 2. Диффузия и миграция ионов (54). 3. Удельная и эквивалентная электропроводности растворов электролитов (57). 4. Числа переноса и методы их определения (61). 5. Предельная подвижность ионов (67). 6. Зависимость подвижности, электропроводности и чисел переноса от концентрации (69). 7. Особые случаи электропроводности растворов электролитов (75). 8. Некоторые закономерности ионных реакций в растворах электролитов (79)	
Глава V. Расплавы и твердые электролиты	89
1. Строение ионных жидкостей и их электропроводность (89). 2. Электропроводность твердых электролитов (94)	
Раздел второй. Электрохимическая термодинамика и кинетика	100
Глава VI. Основы электрохимической термодинамики	100
1. Электрохимический потенциал и равновесие на границе электрод — раствор (100). 2. Равновесие в электрохимической цепи (105). 3. Окислительно-восстановительные полуреакции и понятие электродного потенциала (113). 4. Классификация электродов и электрохимических цепей (118). 5. Метод э. д. с. при определении коэффициентов активности, чисел переноса, произведений растворимости и констант равновесия ионных реакций (128). 6. Мембранное равно-	

весие и мембранный потенциал (132). 7. Ионселективные и ферментные электроды (134). 8. Биологические мембраны и биоэлектрохимия (138)

Глава VII. Двойной электрический слой и явления адсорбции на границе электрод — раствор	142
1. Связь электрических и адсорбционных явлений на границе раздела фаз (142). 2. Адсорбционный метод изучения двойного электрического слоя (147). 3. Электрокапиллярные явления (149). 4. Емкость двойного электрического слоя (154). 5. Потенциалы нулевого заряда и механизм возникновения э. д. с. электрохимической цепи (158). 6. Основные модельные представления о строении двойного электрического слоя (162)	
Глава VIII. Основы электрохимической кинетики	169
1. Общая характеристика электрохимических процессов (169). 2. Поляризационная характеристика в условиях лимитирующей стадии массопереноса (172). 3. Метод вращающегося дискового электрода (177). 4. Полярграфический метод (179). 5. Теория замедленного разряда и ее современное обоснование (184). 6. Методы изучения стадии разряда — ионизации (191). 7. Влияние структуры двойного слоя и природы металла на перенапряжение выделения водорода и электровосстановление анионов (196). 8. Закономерности электродных процессов в условиях медленной химической реакции (203). 9. Поляризация при образовании новой фазы (207)	
Глава IX. Некоторые прикладные аспекты электрохимии	209
1. Коррозия металлов и методы защиты (209). 2. Электрохимические источники тока (216). 3. Хемотроника (222). 4. Электрохимическое производство химических продуктов (225). 5. Электрометаллургия и гальванотехника (227). 6. Электрохимические методы анализа (228)	
Литература	236

Wiley

