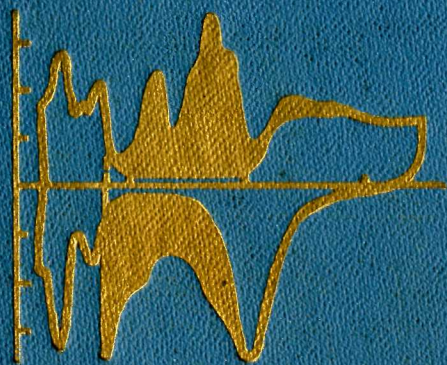


Б.Б.Дамаскин О.А.Петрий

Электрохимия



*Учебное пособие
для вузов*



$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

$$J = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

$$\lambda_i = \lambda_i^0 - (\sigma_s + \epsilon_p \lambda_i^0) \sqrt{c}$$

$$E = -\frac{\Delta G}{nF}$$

$$E = -\frac{\Delta H}{nF} + T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

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

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

$$D_i^0 = \frac{kT}{6 \pi \eta r_i}$$

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i + z_i F \varphi^\alpha = \mu_i + z_i F \psi^\alpha + z_i F \chi^\alpha$$

$$\Delta \varphi_{\text{дифф}} = \frac{D_- - D_+}{z_+ D_+ + |z_-| D_-} \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\prod a_i^{v_i} \right)$$

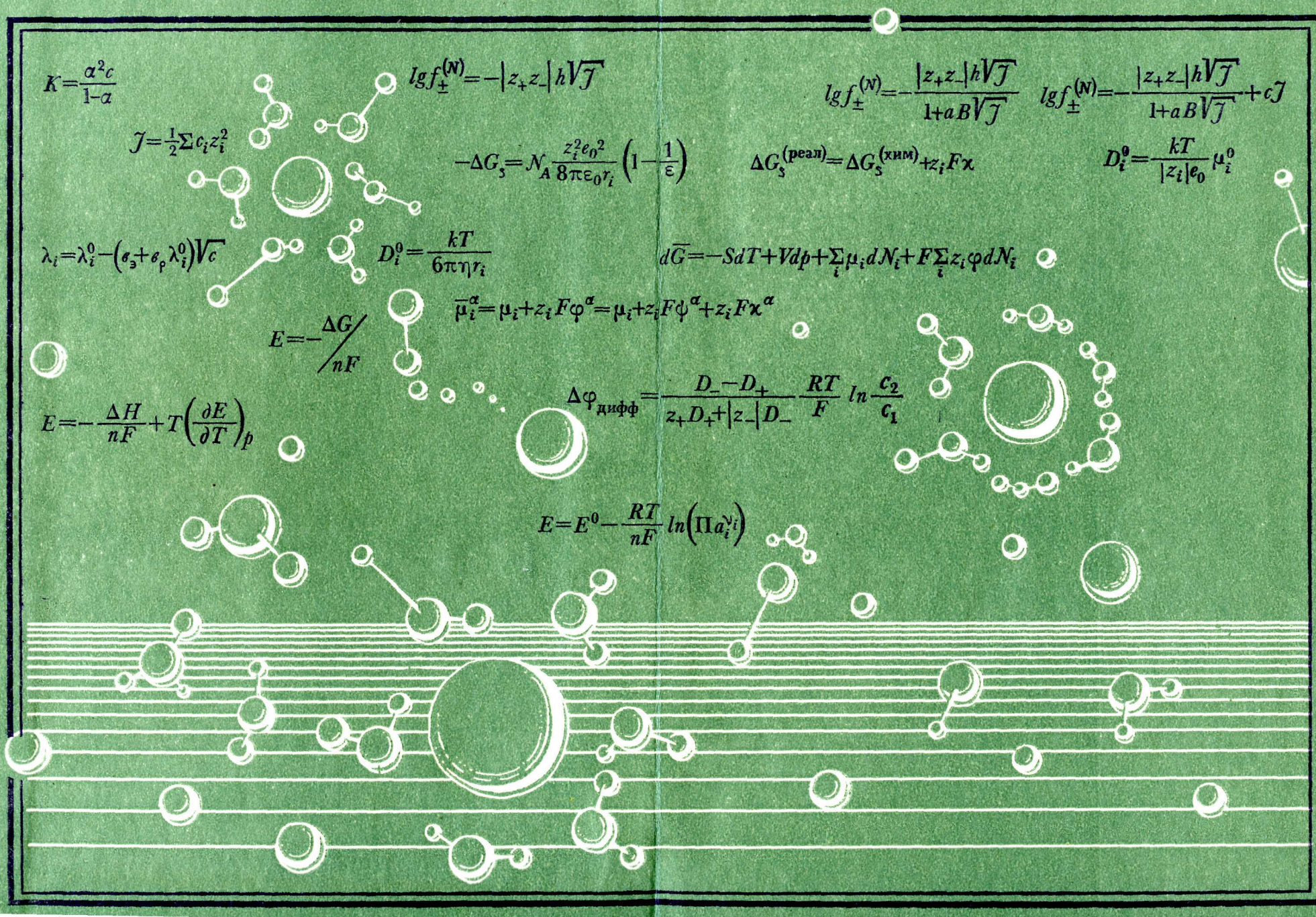
$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + a B \sqrt{J}}$$

$$\lg f_{\pm}^{(N)} = -\frac{|z_+ z_-| h \sqrt{J}}{1 + a B \sqrt{J}} + c J$$

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

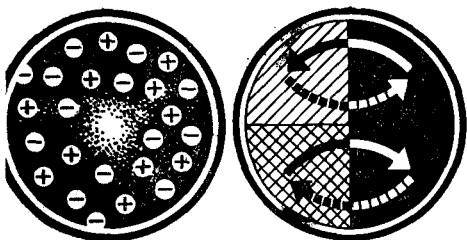
$$D_i^0 = \frac{kT}{|z_i| e_0} \mu_i^0$$

$$d\bar{G} = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dN_i + F \sum_i z_i \varphi dN_i$$



Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий

Электрохимия



Допущено
Министерством высшего
и среднего специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов высших
учебных заведений,
обучающихся по специальности «Химия»



МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1987

ББК 24.57
Д16
УДК 541.13

Рецензент: проф. В. И. Кравцов (Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова)

Д16 **Дамаскин Б. Б., Петрий О. А.**

Электрохимия: Учеб. пособие для хим. фак. ун-тов. — М.: Высш. шк., 1987. — 295 с.: ил.

Пособие содержит все традиционные разделы курса электрохимии, примеры практического использования электрохимии в современном производстве и ее роль в научно-техническом прогрессе.

Рассматриваются принципиально новые важные проблемы: свойства полиэлектродитов, твердых электродитов со сверхвысокой проводимостью, вопросы биоэлектрохимии, современная теория элементарного акта электродных процессов.

Д 1805000000—108
001(01)—87 15—87

ББК 24.57
541

© Издательство «Высшая школа», 1987

Светлой памяти нашего учителя
академика Александра Наумовича
Фрумкина посвящаем

ОТ АВТОРОВ

В настоящей книге изложены основы электрохимической науки, фундамент которой составляют теория электролитов, электрохимическая термодинамика и кинетика. Пособие написано в соответствии с программой раздела электрохимии в общем курсе физической химии для университетов на основе лекций, которые читаются на химическом факультете Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Мы стремились отразить в книге то представление об электрохимии, путях ее развития, проблемах и практическом применении, которое было высказано академиком А. Н. Фрумкиным в его блестящем «Слове о пользе электрохимии» на XI Менделеевском съезде (Алма-Ата, 1975). Следует отметить, что развитие электрохимии за годы, прошедшие после XI Менделеевского съезда, полностью подтвердило прогнозы, высказанные А. Н. Фрумкиным.

Помимо традиционных разделов теоретической электрохимии, рассмотрены новые проблемы, имеющие большое теоретическое и прикладное значение, которые выкристаллизовались в последние годы и приобрели черты фундаментальности. В этом плане можно отметить строение и свойства растворов полиэлектродитов, кинетику ионных реакций в растворе, электрохимические свойства расплавов и твердых электролитов, особенно со сверхвысокой проводимостью (так называемых супериоников), представления о донорно-акцепторных взаимодействиях при сольватации ионов, вопросы биоэлектрохимии, электрокатализа, современные представления об элементарном акте ионных и электрохимических реакций, использование полупроводниковых электродов для фотоэлектрохимического преобразования солнечной энергии, оптические методы исследования границы электрод—раствор и кинетики электродных процессов, проблемы электрохимической энергетики, электрохимической очистки сточных вод и охраны окружающей среды и ряд других. Мы старались показать тенденции развития теоретической электрохимии, возможности различных электрохимических методов, подчеркнуть роль электрохимии в решении задач ускорения научно-технического прогресса: в создании принципиально новых видов технологии и новых источников электрической энергии, борьбе с коррозией, в сохранении здоровья человека, получении сверхчистых материалов и др.

В книге обращено главное внимание на изложение основ теоретической электрохимии, ее фундаментальных понятий и представлений, трудных для понимания, с использованием подходов,

которые нам кажутся как наиболее методически оправданными, так и достаточно строгими. Так, механизм установления электродного потенциала обсуждается детально на основе концепции электронного равновесия на границе металл—раствор. Приводятся примеры, показывающие возможность вычисления абсолютных скачков потенциала с использованием модельных представлений, что должно способствовать более глубокому пониманию трудной проблемы абсолютного потенциала. Вывод основного уравнения теории замедленного разряда проведен последовательно на базе теории абсолютных скоростей реакций.

При изложении материала нами использована система СИ, а также в основном обозначения и терминология, предложенные Комиссией по электрохимии Международного союза по чистой и прикладной химии. Однако мы считали целесообразным сохранить термин «эквивалентная электропроводность», обозначение i для плотности тока и знак «+» для катодного тока, которые укоренились в отечественной электрохимической литературе.

Выражаем искреннюю признательность коллегам, высказавшим свои замечания и пожелания к книге, и особенно профессору В. И. Кравцову, сделавшему ряд ценных предложений и замечаний по рукописи, которые были нами учтены.

Авторы

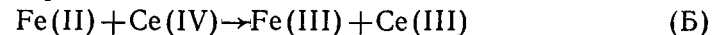
ВВЕДЕНИЕ

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 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

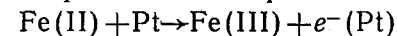


атомы кислорода восстанавливаются (принимают электроны), а атомы водорода окисляются (отдают электроны). Если слить растворы солей двухвалентного железа и четырехвалентного церия, то в химической реакции

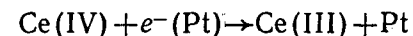


роль окислителя играет ион $\text{Ce}(\text{IV})$, а роль восстановителя — ион $\text{Fe}(\text{II})$. Условием протекания химической реакции в приведенных примерах является столкновение реагирующих частиц, а ее физической основой — переход электрона от восстановителя к окислителю на достаточно малом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

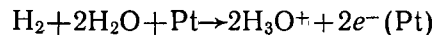
Реакции (А) и (Б) можно осуществить и электрохимическим путем. Для этого окислитель и восстановитель должны быть пространственно разделены, а передача электронов должна осуществляться при помощи металлических проводников (рис. В.1). Пластика из платины, опущенная в раствор с ионами $\text{Fe}(\text{II})$, является электродом, который принимает электроны:



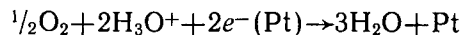
Этот электрод называют анодом. Электроны по внешней цепи переходят с анода на другой платиновый электрод, погруженный в раствор с ионами $\text{Ce}(\text{IV})$. На этом электроде (катоде) происходит реакция восстановления:



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

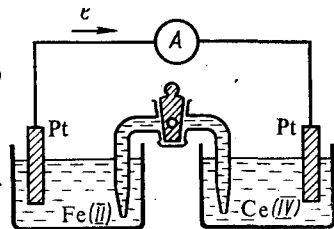


на катоде



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 поверхностям 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 количественные характеристики химических реакций, а электрохимия — характеристики электрохимических реакций.

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



Как видно из рис. В.1, для осуществления электрохимической реакции необходима некоторая система — электрохимическая цепь. Основные 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 являются объектом изучения физики, а не химии. Электрохимия изучает ионные системы (проводники второго рода) и границы раздела фаз с точки зрения их структуры и механизма переноса заряженных частиц.

Фундаментальное значение в электрохимии имеют границы раздела между проводниками первого и второго рода, поскольку именно здесь изменяется характер электрической проводимости: электронная проводимость металла или полупроводника сменяется ионной проводимостью раствора, расплава или твердого электролита. При протекании постоянного тока такая смена характера электрической проводимости неизбежно сопровождается электрохимическими превращениями тех или иных веществ; их электровосстановлением с присоединением электронов или электроокислением с отщеплением электронов.

Для электрохимических процессов, протекающих на границе проводников первого и второго рода, естественно, применимы законы сохранения вещества и энергии. Закон сохранения вещества применительно к электрохимическим превращениям на электродах принимает форму двух хорошо известных законов Фарадея:

1) количество вещества, прореагировавшего на электроде при пропускании постоянного электрического 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 следующим простым выражением:

$$n = Q/F,$$

где n — число грамм-эквивалентов вещества, вступившего в электрохимическую реакцию при пропускании через границу раздела фаз Q кулонов электричества; $F = 96485$ Кл/г-эquiv — число Фарадея.

Что же касается закона сохранения энергии при электрохимических превращениях, то для его конкретизации требуется углубленное исследование как равновесных, так и неравновесных свойств электрохимических систем.

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

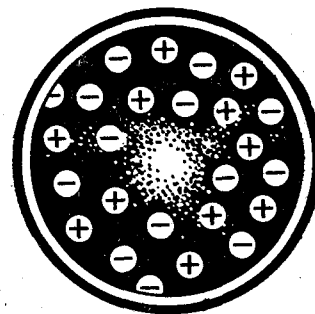
Один из разделов теоретической электрохимии — теория электролитов — занимается изучением как равновесных, так и неравновесных свойств однофазных систем — электролитов. Другой раздел — электрохимическая термодинамика и кинетика — изучает общие условия равновесия на заряженных границах раздела

фаз, строение этих границ, механизм и кинетические закономерности перехода заряженных частиц через межфазные границы.

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. Вольты 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. В.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 оптимальный режим работы источника тока или электролизера. Кроме того, электрохимия имеет фундаментальное общетеоретическое значение, поскольку рассматривает закономерности перехода электронов при протекании химических и электрохимических реакций.

Переходя к изложению основ теоретической электрохимии, подчеркнем, что 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.



Первый раздел книги посвящен свойствам систем, обладающих ионной проводимостью. К таким системам относятся водные растворы электролитов, растворы на основе так называемых апротонных растворителей, обладающие необычными свойствами растворов свободных электролитов в жидких средах, растворы полиэлектролитов, расплавы электролитов — ионные жидкости, твердые электролиты, в том числе удивительные твердые электролиты со сверхвысокой проводимостью — суперионники. Задача теории состоит в том, чтобы количественно описать свойства всех этих систем как в состоянии равновесия, так и при прохождении электрического тока и при протекании окислительно-восстановительных, кислотно-основных и других процессов в их объеме.

ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

ГЛАВА I. КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИ

I.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 Т. Гротгусом в 1805 г. применительно к процессу электрохимического разложения воды на водород и кислород. Представив молекулы воды в виде диполей, Т. Гротгус располагал их цепочкой между катодом и анодом электролизера (рис. I.1). 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. I.1. 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, не заключенного между электродами, восстанавливается первоначаль-

ная 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 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 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.

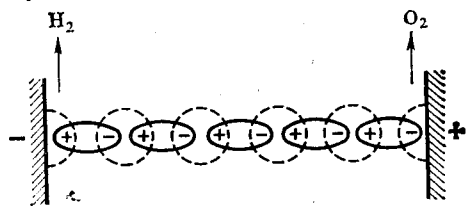


Рис. 1.1. Механизм электропроводности по Гроттусу

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 больше,

чем в растворах неэлектролитов той же молярной концентрации.

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

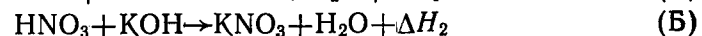
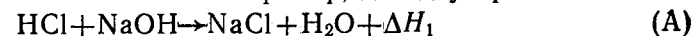
3. *Криоскопические и эбуллиоскопические измерения.* Добавление растворенного вещества вызывает понижение температуры замерзания ($\Delta T_{\text{зам}}$) и повышение температуры кипения ($\Delta T_{\text{кип}}$) раствора по сравнению с чистым растворителем. В достаточно разбавленных растворах величины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

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

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

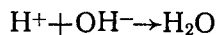
где $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кип}}$ — температуры плавления и кипения растворителя; $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{пар}}$ — скрытые теплоты его плавления и парообразования. Измерения температуры замерзания и температуры кипения растворов электролитов показали, что $\Delta T_{\text{зам}}$ 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 (А) и (Б) к одному и тому же процессу



который сопровождается вполне определенным тепловым эффектом.

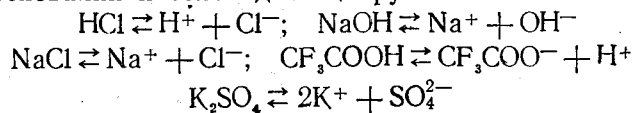
5. *Параллелизм между каталитическим действием кислот и их электропроводностью.* Чем больше электропроводность кислоты при данной концентрации, тем более сильный каталитический эффект она оказывает на процесс гидролиза сложных эфиров. Этот параллелизм нельзя было объяснить с точки зрения теории Фарадея, 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.

1.2. Основные положения теории Аррениуса

Теория Аррениуса включает 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 действующих масс. Так, если в результате диссоциации молекулы электролита МА получается один катион и один анион $\text{MA} \rightleftharpoons \text{M}^+ + \text{A}^-$, то

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

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

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

Поскольку обратная величина молярной концентрации $Y = 1/c$ называется разведением, то уравнение (1.7) или аналогичное уравнение с заменой $c = 1/Y$ 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 условии $K \gg 4c$ $\alpha \rightarrow 1$, т. е. электролит становится полностью диссоциированным. С другой стороны, при малых константах диссоциации и при не очень низких концентрациях, когда $K \ll 4c$,

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

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 действующих масс, согласно теории Аррениуса, и вытекающие из них следствия усложняются.

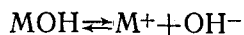
Теория Аррениуса позволила трактовать любые явления, связанные с ионными равновесиями, и легла, таким образом, в основу качественного и количественного анализа.

1.3. 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 ОН^- 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):

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Соответственно этому были введены показатели диссоциации кислоты и основания:

$$\text{p}K_A = -\lg K_A, \quad (1.17)$$

$$\text{p}K_B = -\lg K_B. \quad (1.18)$$

Применение теории Аррениуса к воде, которая относится к числу очень слабых электролитов и диссоциирует по уравнению $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ОН}^-$, позволяет записать

$$K' = \frac{[\text{H}^+][\text{ОН}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}. \quad (1.19)$$

Так как для воды $\alpha \ll 1$ и $[\text{H}_2\text{O}]$ практически постоянна, то получаем

$$K_w = [\text{H}^+][\text{ОН}^-] = K'[\text{H}_2\text{O}] = c^2 \alpha^2, \quad (1.20)$$

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

°С...	0	10	20	25	30	40	40	60
$-\lg K_w \dots$	14,943 ₅	14,534 ₉	14,166 ₆	13,996 ₅	13,833 ₀	13,534 ₈	13,261 ₇	13,017 ₁

При 20—25 °С в первом приближении принимают $\text{p}K_w \approx 14$. Из температурной зависимости $\text{p}K_w$, воспользовавшись уравнением изохоры реакции, можно вычислить тепловой эффект диссоциации воды. При 20 °С он равен 57,3 кДж/моль, что практически совпадает по абсолютной величине 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 $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{НА} + \text{ОН}^-$ и характеризуется константой гидролиза

$$K_h = \frac{[\text{НА}][\text{ОН}^-]}{[\text{A}^-]}, \quad (1.21)$$

поскольку $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$. Используя уравнения (1.10), (1.20) и (1.21), 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 $[\text{A}^-] = c(1 - v)$; $[\text{ОН}^-] = [\text{НА}] = cv$ и

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

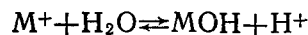
Таким образом,

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

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

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

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



а константа гидролиза

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

Вследствие сильной зависимости K_w от температуры с ростом последней заметно возрастают константа 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 НА 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: $\text{OH}^- + \text{HA} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{A}^-$. 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 НА. Пусть исходная концентрация НА равна a , добавленное в раствор количество щелочи MOH — b . Образующаяся при этом соль МА диссоциирована полностью, и всегда выполняется равенство

$$a = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (1.26)$$

По условию электронейтральности раствора

$$[\text{M}^+] + [\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

или

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

Так как константа диссоциации кислоты

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

то, подставляя в (1.28) выражение для [НА] из (1.26), получаем

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

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

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

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

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

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:

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

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:

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

Отсюда видно, что буферная емкость максимальна при $K_A = = [\text{H}^+]$ или $\text{p}K_A = \text{pH}$. При этом

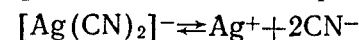
$$\beta = \frac{2,303}{4} a. \quad (1.34)$$

Равенство $\text{pH} = \text{p}K_A$ достигается при одинаковом количестве кислоты и соли в растворе.

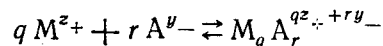
На основе теории Аррениуса было сформулировано понятие о произведении растворимости L_s для труднорастворимых соединений типа $\text{M}_v^+ \text{A}_v^-$:

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

и объяснено уменьшение растворимости при добавлении в раствор веществ, имеющих общий ион с $\text{M}_v^+ \text{A}_v^-$. 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 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ и устанавливается равновесие:



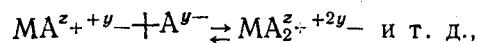
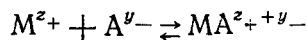
В случае одного вида лигандов реакцию комплексообразования можно представить в виде



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

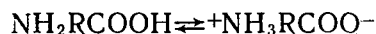
$$K_i = \frac{[M_q A_r^{qz + ry-}]}{[M^{z+}]^q [A^{y-}]^r} \quad (I.36)$$

Часто комплексообразование протекает ступенчато:

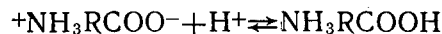


причем каждая из таких стадий может быть охарактеризована константой устойчивости.

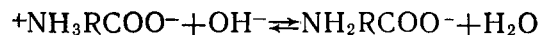
Существует группа соединений, в молекулах которых содержатся кислотные и основные группы. Такие соединения называют амфотерными электролитами или амфолитами. Классический пример амфолитов — аминокислоты жирного ряда $NH_2 RCOOH$. В водном растворе аминокислот в результате внутренней ионизации образуются цвиттер-ионы (двойные или биполярные ионы, амфи-ионы):



При добавлении сильной кислоты в раствор аминокислоты происходит реакция

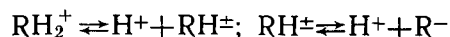


а при добавлении сильной щелочи — реакция



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

Обозначим амфи-ион 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:

$$K_1 = \frac{[H^+][RH^\pm]}{[RH_2^+]}; \quad K_2 = \frac{[H^+][R^-]}{[RH^\pm]} \quad (I.37)$$

По условию электронейтральности

$$[H^+] + [RH_2^+] = [R^-] + [OH^-] \quad (I.38)$$

(ионы OH^- всегда присутствуют в растворе наряду с ионами H^+). Подставив $[RH_2^+]$ и $[R^-]$ из уравнений (I.37) в уравнение (I.38), получим

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 [RH^\pm] + K_1 K_w}{K_1 + [RH^\pm]}} \quad (I.39)$$

Если $[RH_2^+] = [R^-]$, то амфолит находится в изоэлектрической точке. При этом согласно (I.37)

$$[H^+]^2 = K_1 K_2, \quad \text{или} \quad [H^+] = \sqrt{K_1 K_2}, \quad (I.40)$$

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

$$pH = \frac{1}{2} pK_1 + \frac{1}{2} pK_2. \quad (I.41)$$

1.4. Недостатки классической теории электролитической диссоциации

Наряду с рассмотренными положительными сторонами теория Аррениуса имеет два существенных недостатка. Первый недостаток связан с тем, что данная теория игнорирует 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 связан с игнорированием ион-ионного взаимодействия. Ионы рассматривались как частицы идеального газа, а следовательно, не учитывалось обусловленное кулоновскими силами притяжение катионов и анионов и отталкивание 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 ра-

створах 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	0,000	10,001	0,01	0,1
K_{KCl} , моль/л	0,013	0,046	0,151	0,535
$c_{\text{CH}_3\text{COOH}}$, 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 (1.6), 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 рассчитать по измерению разности потенциалов соответствующей цепи. Расхождения в величинах α , рассчитанных тремя указанными методами, оказываются весьма 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 взаимодействия привели к формированию современных теорий растворов электролитов.

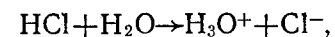
Если в раствор ввести большой избыток постороннего электролита (так называемого фона), который не участвует непосредственно в ионных равновесиях, то в этих условиях основные соотношения теории Аррениуса выполняются с очень хорошей степенью приближения. Метод введения избытка индифферентного электролита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

ГЛАВА II. ИОН-ДИПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

II.1. Механизмы образования растворов электролитов

Термин «электролитическая диссоциация» подразумевает образование ионов в растворе при распаде нейтральных молекул растворяемого вещества. Однако 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**. 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 H_2O с образованием иона гидроксония. Кроме того, образовавшиеся ионы H_3O^+ и Cl^- вступают в ион-дипольное взаимодействие с избыточными молекулами воды. Таким образом, при образовании раствора соляной кислоты энергия, необходимая для разрыва химической связи $\text{H}-\text{Cl}$ (она составляет 432 кДж/моль), компенсируется энергией связи протона с молекулой воды в ионе гидроксония и энергией гидратации ионов H_3O^+ и Cl^- .

Таковы два основных механизма образования растворов электролитов.

II.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. Энергию кристаллической решетки рассчитывают на моль исследуемого вещества. Для оценки этой энергии воспользуемся модельным методом, который был предложен

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

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

М. Борном. Рассмотрим два противоположно заряженных иона, составляющих данную кристаллическую решетку, которые имеют абсолютные заряды z_1e_0 и z_2e_0 и находятся друг от друга на расстоянии r . Силу электростатического взаимодействия (притяжения) между этими ионами можно определить по закону Кулона:

$$F_{эл} = -\frac{z_1z_2e_0^2}{4\pi\epsilon_0r^2}, \quad (II.1)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, равная $0,88542 \cdot 10^{-11}$ 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. II.1). 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.

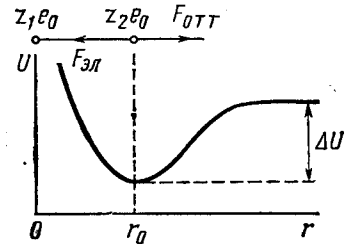


Рис. II.1. К расчету энергии взаимодействия двух ионов

Предположим, что сила $F_{отт}$ также приложена ко второму иону (рис. II.1). Поскольку направление этой силы совпадает с направлением оси r , то $F_{отт} > 0$. Силу $F_{отт}$ можно представить в виде

$$F_{отт} = \frac{B}{r^{n+1}}. \quad (II.2)$$

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

$$F = F_{эл} + F_{отт} = -\frac{z_1z_2e_0^2}{4\pi\epsilon_0r^2} + \frac{B}{r^{n+1}}. \quad (II.3)$$

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 $r = \infty$, находим изменение потенциальной энергии ΔU , соответствующее удалению двух рассматриваемых ионов на бесконечно большое расстояние (рис. II.1):

$$\Delta U = -\int_{r_0}^{\infty} \left(-\frac{z_1z_2e_0^2}{4\pi\epsilon_0r^2} + \frac{B}{r^{n+1}} \right) dr = \frac{z_1z_2e_0^2}{4\pi\epsilon_0r_0} - \frac{B}{nr_0^n}. \quad (II.4)$$

Константу B можно рассчитать по уравнению (II.3), так как в равновесном состоянии, когда $r=r_0$, $F=0$. Следовательно,

$$B = z_1z_2e_0^2r_0^{n-1}/4\pi\epsilon_0$$

и уравнение (II.4) можно переписать в виде

$$\Delta U = \frac{z_1z_2e_0^2}{4\pi\epsilon_0r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right). \quad (II.5)$$

Формула (II.5) получена для одной пары ионов. Чтобы перейти к энергии кристаллической решетки, рассчитываемой на моль вещества, необходимо умножить ΔU на число Авогардо 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, связывающая свободную энергию кристаллической решетки с потенциальной энергией взаимодействия образующих ее ионов, приводит к формуле

$$\Delta G = N_A A \frac{z_1z_2e_0^2}{4\pi\epsilon_0r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right). \quad (II.6)$$

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

$$n = 1 + 18r_0^4/\beta Ae_0^2, \quad (II.7)$$

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

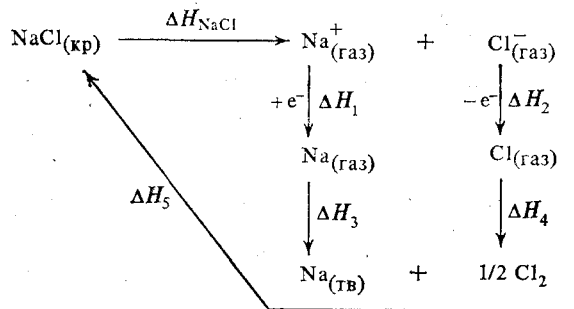
Расчет по формуле (II.6) показывает, что для хлорида натрия энергия кристаллической решетки составляет

$$\begin{aligned} \Delta G_{NaCl} &= \frac{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,7476 (1,6022 \cdot 10^{-19})^2}{4 \cdot 3,14 \cdot 0,88542 \cdot 10^{-11} (0,95 + 1,81) \cdot 10^{-10}} \left(1 - \frac{1}{7,5} \right) = \\ &= 7,624 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль} \approx 7,62 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

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 $\sum_i \Delta H_i = 0$, 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. II.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

$$K = c_{\text{Na}^+} c_{\text{Cl}^-} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{NaCl}}}{RT}\right) \approx \frac{1000}{18} \exp\left(-\frac{760 \cdot 1000}{8,315 \cdot 298}\right) \approx 10^{-131,4} \text{ моль/л,}$$

и, следовательно, согласно формуле (I.9) степень диссоциации для 0,01M раствора $\alpha \approx \sqrt{K/c} = \sqrt{10^{-131,4} \cdot 10^2} \approx 10^{-64,7}$.

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

Таблица II.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

II.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; 3) зарядение шарика в среде (рис. II.2). 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 постоянной 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 ,

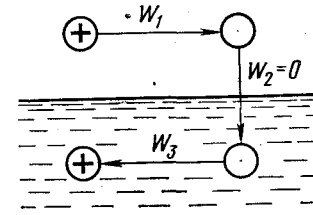


Рис. II.2. Схема для расчета энергии сольватации иона по модели Борна

составляет

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

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

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

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

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

В соответствии с формулой (II.11) для работ W_1 и W_2 получаем выражения

$$W_1 = - \frac{z_1^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon r_i} \quad \text{и} \quad W_2 = \frac{z_2^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon r_i},$$

где $z_i e_0$ — заряд иона.

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

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

Если воспользоваться уравнением Гиббса — Гельмгольца, согласно которому

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

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

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

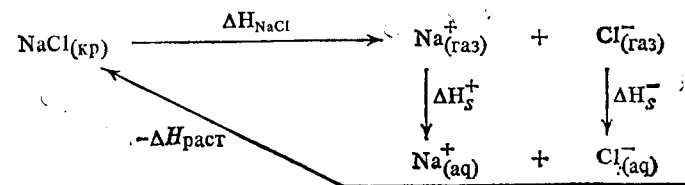
Уравнение (II.14) называют уравнением Борна — Бьеррума. Результаты расчета по формулам (II.12) и (II.14) для гидратации катионов щелочных металлов и анионов галогенов представлены в табл. II.2.

Таблица II.2. Свободные энергии и энтальпии гидратации, рассчитанные по модели Борна при 25 °С

Ион	r_i (по Полингу), нм	$-\Delta G_s$, кДж/моль	$-\Delta H_s$, кДж/моль
Li ⁺	0,060	1143	1163
Na ⁺	0,095	722	735
K ⁺	0,133	516	525
Rb ⁺	0,148	463	471
Cs ⁺	0,169	406	413
F ⁻	0,136	504	513
Cl ⁻	0,181	379	386
Br ⁻	0,195	352	358
I ⁻	0,216	318	323

Энергии гидратации, рассчитанные по модели Борна, весьма значительны и достаточны для разрушения кристаллической решетки 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. II.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:

$$\Delta H_s^{(\text{NaCl})} = \Delta H_s^+ + \Delta H_s^- = \Delta H_{\text{расг}} - \Delta H_{\text{NaCl}} = 4 - 722 = -768 \text{ кДж/моль.}$$

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. II.3.

Рассчитанные по Борну величины $\Delta H_s^{(\text{соли})}$ значительно превышают соответствующие экспериментальные значения. Это указывает на весьма приближенный характер допущений, положенных в основу модели Борна. Таблица II.3. ΔH_s при гидратации хлоридов щелочных металлов при 25° С

Способ расчета	ΔH , кДж/моль				
	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
Из термодинамического цикла	-883	-768	-685	-664	-639
По модели Борна	-1549	-1121	-911	-857	-799

ных в основу модели Борна. Поэтому были предприняты неоднократные попытки уточнить теорию сольватации Борна. Так, например, в модели Узбба 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 $n=4-8$); б) взаимодействие иона в газовой фазе с n молекулами растворителя, которое приводит к образованию заряженной сферы 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 $\Delta H_s^{(\text{соли})}$. 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.

II.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 точкой 2 вблизи раствора (рис. II.3) существует измеряемая разность потенциалов $\Delta_M^P \psi$ — так называемый вольт-потенциал металл — раствор. Мысленно совершим следующий циклический процесс. Испарим 1 моль атомов металла, что потребует затраты энергии $\Delta G_{\text{субл}}$. Ионизируем эти атомы в точке 1 вблизи поверхности металла, затратив на эту работу $\Delta G_{\text{ион}}$. 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 $F = e_0 N_A$ — постоянная Фарадея. Далее ионы металла внесем в раствор. Соответствующий этому процессу энергетический эффект равен так называемой реальной энергии сольватации ионов M^{z+} и $\Delta G_s^{(\text{реал})}$. Для завершения цикла перенесем ионы M^{z+} из раствора в металл. В условиях электрохимического равновесия работа этого процесса равна нулю. По закону Гесса,

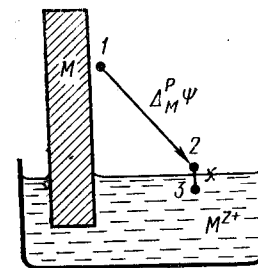


Рис. II.3. Схема для расчета реальной энергии сольватации иона

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

и, следовательно,

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

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 $\Delta G_s^{(\text{реал})}$ была выдвинута А. Н. Фрумкиным. Ниже приведены значения $\Delta G_s^{(\text{реал})}$ для некоторых ионов, рассчитанные по наиболее надежным данным Дж. Рэндлса.

Катион	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
$\Delta G_s^{(\text{реал})}$, кДж/моль	1089	511	411	337	316	284
Анион	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	—	—
$\Delta G_s^{(\text{реал})}$, 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. II.3), 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, реальная и химическая энергии сольватации связаны соотношением

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

Экспериментально можно определить только $\Delta G_s^{(реал)}$; величины $\Delta G_s^{(хим)}$ и $z_i F \chi$ опытному определению недоступны. С другой стороны, все модельные методы расчета дают $\Delta G_s^{(хим)}$ 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 $\Delta H_s^{(соли)}$ 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^- $\Delta H_s^{+(хим)} = \Delta H_s^{-(хим)} = \Delta H_s^{(KF)}/2$, поскольку эти ионы имеют приблизительно одинаковые радиусы (см. табл. II.2). Однако величины $\Delta G_s^{(хим)}$ для одного и того же иона, рассчитанные разными методами, иногда отличаются более чем на 100 кДж/моль. При постоянной и известной величине $\Delta G_s^{(реал)}$ в соответствии с уравнением (II.16) это отвечает различиям в поверхностных потенциалах, превышающим 1 В.

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 $\Delta G_s^{(хим)}$ можно рассчитать по уравнению (II.16), используя опытные $\Delta G_s^{(реал)}$ и значения χ , полученное на основе модельных оценок. Для водных растворов при условии, что $\chi \approx 0,1$ В, $z_i F \chi \approx 10 z_i$ кДж/моль, где z_i учитывает не только величину, но и знак заряда иона. Используя данные Рэндлса,

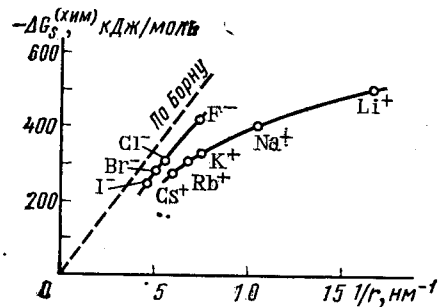


Рис. II.4. Зависимость химической энергии сольватации от обратного радиуса иона

табл. II.2 и уравнение (II.16), можно построить зависимость $\Delta G_s^{(хим)}$ от обратного кристаллографического радиуса катионов и анионов (рис. II.4). 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 разделения величин $\Delta H_s^{(соли)}$ на ΔH_s^+ и ΔH_s^- . Для более строгого учета эффекта асимметрии в современных моделях молекулы воды рассматривают не как диполи, а как квадруполь.

II.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 $\Delta G_s^{(реал)}$ 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. II.4.

Таблица II.4. Энтальпии, свободные энергии и энтропии гидратации фторидов щелочных металлов при 25° С

Соль	$-\Delta H_s$, кДж/моль	$-\Delta G_s$, кДж/моль	$-T\Delta S_s$, кДж/моль	$-\Delta S_s$, Дж/(моль·К)
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 $\Delta H_s^{(соли)} - \Delta G_s^{(соли)} = T\Delta S_s^{(соли)}$ позволяет рассчитать энтропии сольватации $\Delta S_s^{(соли)}$ (табл. II.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 $\Delta S_s^{(соли)}$ на составляющие их энтропии ΔS_s^+ и ΔS_s^- , пользуются модельными допущениями. В частности, в рамках модели Борна, как следует из уравнений (II.12) и (II.14), энтропия сольватации от-

$$\Delta S_s^{(i)} = N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon^2 r_i} \frac{d\epsilon}{dT} \quad (\text{II.17})$$

Поскольку диэлектрическая постоянная воды уменьшается с ростом температуры, то в качественном согласии с опытом формула (II.17) приводит к отрицательным значениям ΔS_s . Однако рассчитанные на основе модели Борна величины $\Delta S_s^{(\text{сольн})}$ оказываются в несколько раз меньше экспериментальных.

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 несовпадающие 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 порядка размеров молекул. 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 .

Наряду с чисто электростатическим, между диполями растворителя и ионами раствора возникают и другие типы ион-дипольного взаимодействия, имеющие более сложную природу. Среди них следует отметить наиболее часто встречающееся донорно-акцепторное взаимодействие. Для характеристики такого взаимодействия введены донорные и акцепторные числа (В. Гуттман).

Донорное число определяется энтальпией реакции взаимодействия молекул растворителя S с пентахлоридом сурьмы SbCl_5 , который является соединением с акцепторными свойствами. Принимая пару электронов, сурьма в SbCl_5 становится гексакоординированной. Донорное число характеризует также и способность молекул растворителя к образованию водородных связей. Ниже приведены донорные числа растворителей: вода — 33; диметилсульфоксид — 29,8; диметилформамид — 26,6; ацетонитрил — 14,1.

При определении акцепторного числа рассматривают реакцию взаимодействия молекул растворителя с триэтилфосфиноксидом $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}$, который служит донором электронов. Благодаря

донорно-акцепторному взаимодействию типа $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{S}$

в спектре ЯМР наблюдается химический сдвиг сигнала ^{31}P . Акцепторное число растворителя принимают пропорциональным величине этого сдвига $\delta^{31}\text{P}$. При нормировке полагают, что $\delta^{31}\text{P}$ для реакции $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO} + \text{SbCl}_5$ в гексане соответствует акцепторному числу, равному 0, а для той же реакции в дихлорэтано акцепторное число равно 100. Наиболее распространенные растворители имеют акцепторные числа: вода — 54,8; метиловый спирт — 41,3; этиловый спирт — 37,1; диметилсульфоксид — 19,3; ацетонитрил — 19,3; диметилформамид — 16,0. Донорное число характеризует нуклеофильное поведение растворителя, а акцепторное число — электрофильное.

Во многих случаях наблюдается хорошая корреляция между акцепторными или донорными числами растворителей и изменением энергии сольватации ионов при переходе от одного растворителя к другому, что и дает основание для использования донорных и акцепторных чисел при количественной характеристике донорно-акцепторного взаимодействия.

ГЛАВА III. ИОН-ИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

III.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 — молярная доля частиц типа i ; N_j — молярная 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:

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

где a_s — активность соли; a_s^0 — ее значение в некотором выбранном стандартном состоянии раствора; μ_s^0 — стандартное значение химического потенциала, отвечающего условию $a_s = a_s^0$. Обычно полагают, что $a_s^0 = 1$, и уравнение (III.2) принимает более про-

стую форму:

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

Поскольку величина, стоящая под логарифмом, должна быть безразмерной, то активность в уравнении (III.2a) следует выражать в тех же самых единицах, в каких задавалось стандартное состояние (например, $[a_s] = \text{моль/л}$, если $a_s^0 = 1 \text{ моль/л}$ и т. д.).

Далее предполагают, что соотношения типа (III.2) и (III.2a) справедливы не только для соли, но также для катионов и анионов в отдельности:

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

и

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

При этом, однако, экспериментальное определение активности отдельного иона оказывается невозможным.

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



то химические потенциалы соли и отдельных ионов связаны уравнением

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

Условие электронейтральности соблюдается и в стандартных растворах, а потому

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

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

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

или

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

При описании свойств растворов электролитов обычно вводят понятие средней активности

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

где

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

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

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

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

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

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

и

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

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

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

и

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

где γ_{\pm} — средний коэффициент активности:

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

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

Тип электр- ролита . . .	1—1; 2—2; 2—1; 1—2	3—1; 1—3	4—1; 1—4	3—2; 2—3
L	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), получают 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 — молярная концентрация 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 такое 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 этого и того же состава электролита $\mu_s = \text{const}$, но $a_{\pm}(m) \neq a_{\pm}(c) \neq a_{\pm}(N)$ и $a_s(m) \neq a_s(c) \neq a_s(N)$. Иногда вместо μ_s используют абсолютные активности $a_s^{(a^{\circ}c)}$, которые связаны с μ_s соотношением

$$a_s^{(a^{\circ}c)} = \exp(\mu_s/RT) = a_s \exp(\mu_s^0/RT).$$

Введение абсолютной активности имеет то преимущество, что она обращается в нуль при отсутствии данного компонента, тогда как в тех же условиях $\mu_s \rightarrow -\infty$. Одновременно абсолютная активность не зависит от выбора стандартного состояния и одинакова во всех концентрационных шкалах.

Не зависят от выбора концентрационной шкалы также отношения a_s/a_s^0 , входящие в уравнение (III.2). Этим свойством удобно воспользоваться для установления связи между средними коэффициентами активности в различных шкалах. В самом деле, для нахождения зависимости между γ_{\pm} и f_{\pm} запишем

$$a_s(m)/a_s^0(m) = a_s(c)/a_s^0(c). \quad (III.16)$$

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

$$f_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{m}{c} \frac{c^0}{m^0}. \quad (III.17)$$

Из определения c и m следует

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

где ρ — плотность раствора; M_s — молярная масса растворенного вещества. Таким образом, в бесконечно разбавленном стандартном растворе $c^0/m^0 = \rho_0$, где ρ_0 — плотность чистого растворителя, и уравнение (III.17) принимает вид

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

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

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

где M_0 — молярная масса растворителя.

Из уравнения (III.19) следует, что $a_{\pm}(c) = \rho_0 a_{\pm}(m)$. Для воды при 25 °С $\rho_0 = 0,997$, 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 найдена по давлению пара растворителя над раствором, криоскопическим и эбуллиоскопическим 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 измеряемые активности 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

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

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

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

Кроме того, из условия равновесия между ионами и молекулами

$$\mu'_s = v_+ \mu'_+ + v_- \mu'_- \quad (\text{III.23})$$

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

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

или

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

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

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

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. III.1 приведена 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.

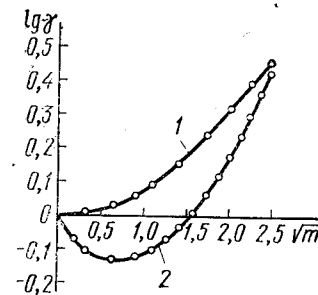


Рис. III.1. Зависимость коэффициента активности тростникового сахара (1) и хлорида лития (2) от их концентрации в водном растворе

III.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 хаотическом 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).

Среди множества ионов, участвующих в хаотическом тепловом движении, в модели Дебая и Гюккеля выбирается один — так называемый центральный ион, который рассматривается как неподвижный. Иначе говоря, начало выбираемой системы координат привязывается к центру этого иона. Вблизи центрального иона некоторым образом распределяются другие ионы. Характер этого распределения обусловлен, во-первых, полем центрального иона, которое в согласии с формулой (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. III.2,а). Центральный ион как бы окружен ионной а т м о

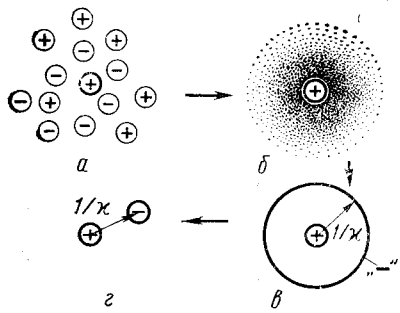


Рис. III.2. Распределение зарядов в ионной атмосфере:

a — в реальной ионной атмосфере; *б* — в модели с размазанным зарядом; *в* — в модели сферического конденсатора; *г* — при замене ионной атмосферы отдельным ионом

сферой. 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. III.2, 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.

Поскольку ионная атмосфера обладает шаровой симметрией, то уравнение Пуассона, записанное в сферической системе координат, принимает вид

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

и 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/ m^3 , а его зарядовое число с учетом знака равно 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 учитывают 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 проинтегриро-

вать. Поэтому в теории Дебая и Гюккеля экспоненты $\exp(-z_i e_0 \varphi / kT)$ разлагают в ряд ($e^x = 1 + x + x^2/2! + \dots$) и используют 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

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

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

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

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 вначале выражение для φ из (III.36) в формулу (III.31), которая с учетом (III.33) принимает вид

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

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

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

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

$$4\pi \epsilon \epsilon_0 A_1 \int_{\infty}^0 \kappa r e^{-\kappa r} d(\kappa r) = z_i e_0, \quad (III.39)$$

где нижний предел интегрирования зависит от собственных размеров ионов. Так, если принять, что центры ионов могут сближаться

только до расстояния a , то

$$\int_{xa}^{\infty} xre^{-xr} d(xr) = -[xre^{-xr} + e^{-xr}]_{xa}^{\infty} = (xa + 1)e^{-xa}$$

и, следовательно,

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

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

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

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

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

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

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

где

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

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

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

Для определения предела можно воспользоваться правилом Лопиталя или же разложить экспоненту в ряд. В результате найдем, что предел выражения в квадратных скобках равен $-x$ и, следовательно,

$$\varphi_a = -z_i e_0 x / 4\pi\epsilon\epsilon_0 \quad (III.46)$$

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 $1/x$ от точечного центрального иона (рис. III.2, в). Величина $1/x$ 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 $1/x$ (рис. III.2, г). Энергия такого взаимодействия, как следует из уравнения (II.5), равна $-z_i^2 e_0^2 x / 4\pi\epsilon\epsilon_0$ и поровну распределяется между двумя ионами. Таким образом, изменение энергии центрального иона за счет его взаимодействия с ионной атмосферой составляет

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

Формулу (III.47) можно получить также двумя другими способами. В первом из них, описанном в оригинальной работе Дебая и Гюккеля, ΔU рассчитывали на основе мысленного процесса заряжения центрального иона и всех ионов, входящих в ионную атмосферу. При этом в процессе заряжения учитывалось перераспределение ионов, возникающее благодаря их электростатическому взаимодействию. Работа заряжения, рассчитанная этим способом (*процесс заряжения по Дебаю*), относилась ко всем ионам системы, а потому для нахождения величины ΔU ее нужно было проинтегрировать по числу ионов данного вида i . Во втором способе, который получил название *процесса заряжения по Гюнтельбергу*, предполагалось, что процесс мысленного заряжения ионов не сопровождается их перераспределением (предполагалось, что они уже до заряжения приобрели окончательное распределение, характерное для заряженной ионной атмосферы). Этот способ эквивалентен процессу заряжения конденсатора, состоящего из центрального иона и окружающей его сферической оболочки с постоянным радиусом $1/x$. Работа заряжения по методу Гюнтельберга сразу дает величину ΔU . Следует подчеркнуть, что 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, так как уравнение Пуассона — Больцмана, получающееся при подстановке (III.30) в (III.27), не имеет строгого обоснования в статистической механике.

III.3. Теория Дебая — Гюккеля и коэффициенты активности

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

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

Первые два слагаемых в правой части уравнения дают парциальную свободную энергию одного моля идеального раствора ионов i . В теории Дебая — Гюккеля предполагается, что отклонение ре-

ального раствора от идеального обусловлено энергией взаимодействия ионов с ионной атмосферой. Следовательно,

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

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:

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

где J —ионная сила раствора, которая определяется соотношением

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

Для 1,1-валентного электролита

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

Объединяя константы и переходя к десятичным логарифмам, формулу (III.50) запишем в виде

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

где

$$h = \frac{(1,6022 \cdot 10^{-19})^3 (2,6 \cdot 0,22 \cdot 10^{23} \cdot 10^3)^{1/2}}{2,3026 \cdot 8 \cdot 3,1416 (0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot 1,3807 \cdot 10^{-23})^{3/2}} \frac{1}{(\epsilon T)^{3/2}} = 1,825 \cdot 10^6 / (\epsilon T)^{3/2} \text{ (л/моль)}^{1/2} \text{ К}^{3/2}.$$

Соотношения (III.50) и (III.52) определяют коэффициент активности отдельного иона, который нельзя измерить экспериментально. На основе уравнения (III.13) для среднего коэффициента активности находим

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

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

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

Таким образом, окончательное выражение для среднего коэффициента активности, получившее название предельного закона Де-

бая—Гюккеля, принимает вид

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

Рассчитанные по уравнению (III.54) значения $\lg f_{\pm}^{(N)}$ 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 был открыт раньше, чем была создана теория Дебая—Гюккеля. Теория 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 характеристики раствора (моляльную энтропию, моляльный объем, теплоемкость, сжимаемость и термическое расширение и т. д.) при низких концентрациях. Теория Дебая—Гюккеля позволила предсказать эффект выделения теплоты 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 сред-

ние 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—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 $z_i e_0 \phi \ll kT$ 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 неравенство 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 $\kappa^3/n_{i0} \leq 1,46$, 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.

5. Теория Дебая—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. При этом для константы интегрирования A_1 в уравнении (III.36) использовалась формула (III.40), а потен-

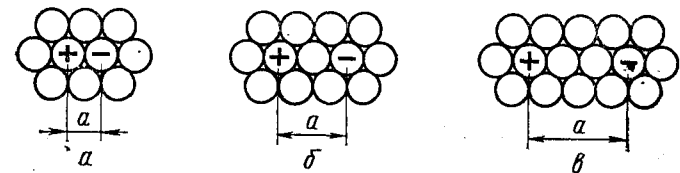


Рис. III.3. Минимальное расстояние между ионами по различным моделям:
 a — непосредственный контакт ионов; b — ионы разделены одной молекулой воды; ϵ — ионы разделены двумя молекулами воды

циал. ионной атмосферы определялся как предел $[\phi - \phi_i]_{r \rightarrow a}$. Окончательно уравнение 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

$$B = \frac{e_0 (2N_A \cdot 10^3)^{1/2}}{(\epsilon_0 kT)^{1/2}} = \frac{1,6022 \cdot 10^{-19} (2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 10^3)^{1/2}}{(0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot 1,3807 \cdot 10^{-23})^{1/2}} \frac{1}{\sqrt{\epsilon T}} =$$

$$= \frac{5,03 \cdot 10^{11}}{\sqrt{\epsilon T}} \text{ м}^{-1} \cdot (\text{л/моль})^{1/2} \cdot \text{К}^{1/2}.$$

Величина a по своему физическому смыслу соответствует расстоянию, до которого могут сближаться электрические центры двух ионов. Однако сольватация ионов делает эту величину неопределенной (рис. III.3). Поэтому значение a подбирают, исходя из наилучшего соответствия формулы (III.55) экспериментальным данным. Для этого можно воспользоваться графической зависимостью $\lg f_{\pm}^{(N)}/\sqrt{J}$ от $-B \lg f_{\pm}^{(N)}$. Как следует из уравнения (III.55), тангенс угла наклона этой зависимости равен величине a .

Таким образом, формула (III.55) является полуэмпирической. Результаты расчета по формуле (III.55) при $a=0,48$ нм совпадают с экспериментальными данными для водных растворов NaCl при 25 °C с точностью до 1÷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
$-\lg f_{\pm}^{(N)}$ (рассчитанные)	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

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

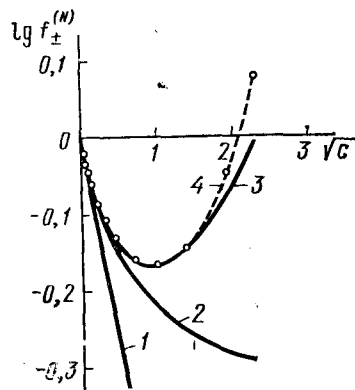


Рис. III.4. Зависимость среднего коэффициента активности от ионной силы в водном растворе NaCl:

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

пример, в водном растворе HClO_4 при $m = 16$ $\gamma_{\pm} = 500$.

Физической основой падения активности по сравнению с концентрацией является взаимное притяжение 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 сблизиться на расстояние, меньшее a . Второе приближение теории, учитывающее этот фактор, приводит к менее резкому уменьшению коэффициента активности (рис. III.4) 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 эффекта взаимного отталкивания ионов над их взаимным притяжением; при этом $\gamma_{\pm} > 1$. Таким образом, переход к концентрированным растворам сопровождается резким возрастанием коэффициентов активности. Чтобы описать возрастание коэффициентов активности при больших концентрациях раствора, в уравнение (III.55) было формально введено эмпирическое слагаемое CJ :

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

которая эквивалентна предположению, что для всех электролитов при 25°C $a = 0,304$ нм. Преимущество формулы (III.56) в том, 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. III.1). В некоторых растворах это возрастание очень значительно. Так, на-

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 концентрации m порядка $1 \div 2$ (рис. III.4).

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, молярная доля которых по отношению к свободному растворителю отличается от молярной 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

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

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

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

Поскольку $a_0 \ll 1$ и $\frac{s + \nu - n_s}{s + \nu} < 1$, 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

* Строго говоря, теория Робинсона — Стокса позволяет рассчитать не коэффициент активности, а суммарную величину $\lg f_{\pm}^{(N)} + \frac{n_s}{\nu} \lg a_0$, так как актив-

ность воды a_0 берется из экспериментальных данных. В теории Икеда, построенной аналогичным способом (1950), член $(n_s/\nu) \lg a_0$ в уравнении (III.59) отсутствует, и тем самым нет необходимости использовать опытные значения a_0 . При этом, однако, согласие рассчитанных и экспериментальных коэффициентов активности достигается при значениях параметра n_s , которые приблизительно в два раза больше, чем в теории Робинсона — Стокса.

(III.59), как и третье приближение теории Дебая — Гюккеля, содержат 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). В самом деле, в теории Икеда, где это слагаемое отсутствует, для водных растворов NaCl параметр $n_s=6$, а потому $M_0 n_s/(2,3 \cdot 1000)=0,047$.

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 $n_s^{(\text{NaI})} - n_s^{(\text{KI})} = 3,0$.

III.4. Применение теории Дебая — Гюккеля к слабым электролитам

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

$$K_T = a_{C^+} a_{A^-} / a_{SA}, \quad (\text{III.61})$$

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

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

Согласно теории Дебая — Гюккеля, отличие активности от концентрации обусловлено только кулоновским взаимодействием. Поэтому для незаряженных частиц SA $f_{SA}=1$ и, следовательно,

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

или

$$\rho K_T = \rho K - 2 \lg f_{\pm}. \quad (\text{III.64})$$

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,

$$\rho K = \rho K_T - \sqrt{\alpha c}, \quad (\text{III.66})$$

т. е. ρK зависит от концентрации слабого электролита.

Экспериментальные данные в разбавленных водных растворах уксусной кислоты (рис. III.5), а также в водных растворах других слабых органических кислот подтвердили вывод о линейной зависимости ρK 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.

III.5. Растворимость и теория Дебая — Гюккеля

Предположим, что растворимость какой-либо малорастворимой соли $C_v A_w$ в чистом растворителе равна s_0 и растворенная соль полностью диссоциирована. Тогда концентрация катионов в растворе равна $v s_0$, а концентрация анионов — $w s_0$, и правило произведения растворимости приобретает вид

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

или для 1,1-валентной соли

$$L_s = s_2^2 f_0^2, \quad (\text{III.68})$$

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

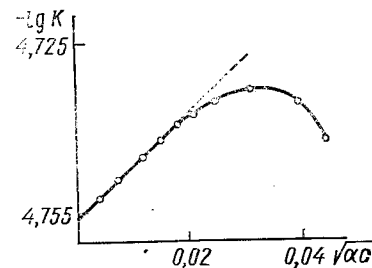


Рис. III.5. Зависимость константы диссоциации уксусной кислоты от концентрации

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.

III.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 не заряжена, 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 диссоциа-

ции в теории Аррениуса для процесса образования ионных пар



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

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

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

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 $r_{\text{мин}} = \frac{|z_+ z_-| e_0^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon kT}$. При 20°C для водного раствора 1,1-валентного элект-

тролита $r_{\text{мин}} = 0,356$ нм, для 2,2-валентного электролита $r_{\text{мин}} = 1,42$ нм. Н. Бьеррум предположил, что ионные пары образуются, если ионы сближаются на расстояние $r < r_{\text{мин}}$. 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 $LaFe(CN)_6$ в воде и в смесях воды с этанолом, гликолем, ацетоном, диоксаном и глицином, а также для растворов азотнокислого 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 необходимость ввести классификацию ионных ассоциатов, подразделив их на следующие типы: 1) 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 $C^+A^-C^+$, $A^-C^+A^-$, $A^-C^{2+}A^+$ и др.; д) квадрупольные, например $C^+A^-C^+A^-$, 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 гомогенных реакциях, в частности с участием органических соединений. Поэтому концепция ионных пар широко используется при интерпретации механизма и закономерностей ионных реакций в жидкой фазе.

III.7. Современные подходы к описанию термодинамических свойств растворов электролитов

Предпринимались и предпринимаются многочисленные 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; б) теоретическое, 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

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

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 уточ-

нить 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) изменения 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 посылках 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

$$g_{ij}(r) = \exp(-r\delta e^{-\kappa r}/r), \quad (\text{III.77})$$

где $r\delta = |z_i z_j| e_0^2 / 4\pi\epsilon_0 \epsilon kT$; z_i и z_j — заряды ионов; $1/\kappa$ — дебаевский радиус.

Расхождение современных статистических теорий наблюдается в основном в ходе функций распределения на малых расстояниях.

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

** Это теоретическое направление представлено работами Дж. Кирквуда, Дж. Майера, Г. Фалькенгагена, А. Е. Глаубермана и И. Р. Юхновского, Г. А. Мартынова, В. А. Кирьянова, В. С. Крылова, Ю. А. Чизмаджева, В. С. Маркина и др.

Теоретический расчет потенциала взаимодействия частиц на малых расстояниях чрезвычайно сложен и не может быть пока проведен однозначно, так как на таких расстояниях наряду с отталкиванием 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.

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 представим в виде

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

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

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

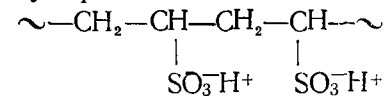
где g_{ij} — бинарная коррелятивная функция для кулоновской составляющей межмолекулярного потенциала взаимодействия; U_{ij} — потенциал короткодействия произвольного вида, применимый в области $r_{\text{кр}} < r < r_c$ ($r_{\text{кр}}$ — кристаллографический радиус иона, r_c — радиус сферы сольватации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

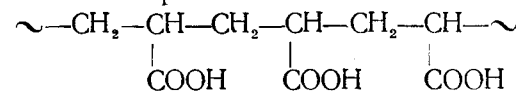
III.8. Полиэлектролиты

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 ослабевают. 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 делят на сильные (ионизированные практически полностью при любых pH) и слабые, заряд которых определяется константами диссоциации ионогенных групп и pH раствора. Примерами сильных поликислот служат полиэтиленсульфоуксусная кислота



полиперфторпропиленсульфоуксусной кислоты, полистиролсульфоуксусной кислоты и полифосфорная кислота (неорганический полимер). Слабой поликислотой является полиакриловая кислота



а также природные кислоты: полигалактуронозная, альгиновая, полиуроновые и др. Слабые полимерные основания представлены полимерами, содержащими атомы азота, способными присоединять протон 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 применяют в качестве ионообменных материалов.

Свойства полиэлектролитов существенно отличаются от свойств обычных низкомолекулярных электролитов. Это можно продемонстрировать на примере кривых титрования их растворов. Титрование является самым простым, прямым и наиболее разработанным методом исследования растворов полиэлектролитов. На рис. III.6 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

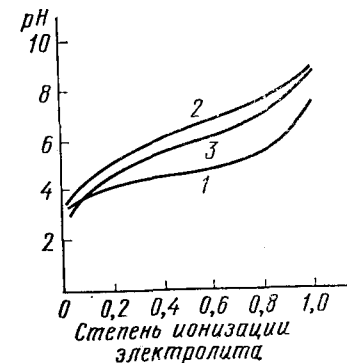


Рис. III.6. Кривые потенциометрического титрования водных растворов: 1 — пропионовой кислоты; 2 — полиакриловой кислоты; 3 — полиакриловой кислоты в присутствии 0,1 н. NaCl

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 поликислота 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 некоторой 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 $\partial G_{эл} / \partial n$ 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) после преобразований 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

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

т. е. величина $G_{эл}/N$ численно 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 — Гюккеля к описанию поведения многовалентных ионов. Они включают расчет потенциа-

ла 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 концентрации 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 можно рассчитать на основе экспериментальных кривых титрования. Сопоставление расчета и опыта указывает на приближенный характер соотношения (III.85).

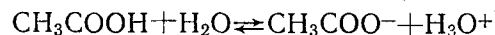
Из уравнения (III.84) можно получить выражение для коэффициента активности f_i подвижных ионов в растворе полиэлектролита. Так как $kT \ln f_i = n_p (\partial G_{эл} / \partial n_i)$, то

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

где n_p — число молекул полимера в единице объема; n_i — число i -х ионов; $\chi = 6h/\kappa NA^2$. 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.

IV.1. Общая характеристика неравновесных явлений
в растворах электролитов

Рассмотренные ион-дипольное и ион-ионное взаимодействия относятся к равновесным условиям, когда макроскопическое состояние системы, характеризуемое термодинамическими функциями, не изменяется 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 периодическими 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 имеют 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.

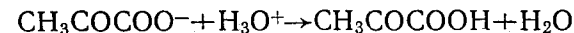
В первом способе количество перескоков данной частицы i в направлении уменьшения ее концентрации оказывается больше, чем количество перескоков этой частицы в обратном направлении. В результате этого возникает поток диффузии. Поскольку неравновесный процесс в электрохимической системе (см. рис. В.1), 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 ио-

нов, 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) $^{-1}$.

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

IV.2. Диффузия и миграция ионов

Результирующие скорости диффузии и миграции 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

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

где

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

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:

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

Константой пропорциональности здесь является величина u_i , называемая электрической подвижностью иона (старый термин — абсолютная скорость движения иона). 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

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

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

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

так что

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

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

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

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 электрической подвижностью иона u_i и коэффициентом диффузии D_i . Из уравнений (IV.5) и (IV.9) при

$j_d + j_m = 0$ следует

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

Из уравнений (IV.1) и (IV.10), получаем

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

что после подстановки в (IV.4) дает

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

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

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

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

Из сопоставления формул (IV.2) и (IV.11) можно получить зависимость электрической подвижности 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. IV.1), 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 одинаковы, то процесс ничем не отличается от обычной диффузии незаряженных частиц. Однако если $D_+ \neq D_-$, то в растворе 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. IV.1) 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

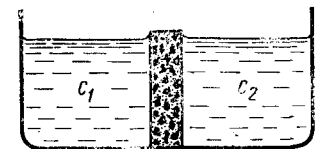


Рис. IV.1. Контакт двух растворов с различной концентрацией, который приводит к возникновению диффузионного потенциала

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Если выражение (IV.18) подставить в левую или правую часть уравнения (IV.16), то общая скорость перемещения катионов и анионов в стационарных условиях определяется формулой

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

Таким образом, общий поток электролита можно представить в виде

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

где

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

$D_{\text{эфф}}$ 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.

Проинтегрировав уравнение (IV.18) в пределах от c_1 до c_2 , получаем следующее выражение для диффузионного потенциала:

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

Для системы, представленной на рис. IV.1, $\Delta\varphi_{\text{дифф}}$ 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 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 $\Delta\varphi_{\text{дифф}} = 0$.

IV.3. Удельная и эквивалентная электропроводности в растворах 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. IV.2), 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

$$R_x/R_m = R_1/R_2, \quad (\text{IV.23})$$

из которого 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

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

где ρ — удельное сопротивление; l — длина проводника (расстояние между электродами); s — площадь поперечного сечения проводника (для растворов — площадь электродов). Величина $1/\rho = \kappa$ называется удельной электропроводностью. Из форму-

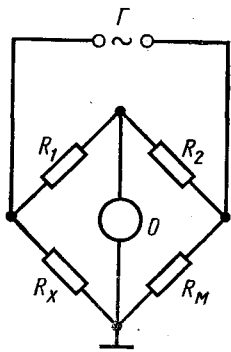


Рис. IV.2. Схема моста переменного тока для измерения электропроводности: R_1, R_2, R_m, R_x — сопротивления; G — генератор переменного тока; O — осциллограф

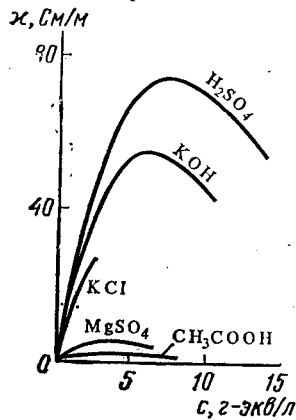


Рис. IV.3. Зависимость удельной электропроводности от концентрации в водных растворах

лы (IV.24) следует, что

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

и, следовательно, размерность удельной электропроводности $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = \text{См}/\text{м}$ (См — сименс). Удельная электропроводность раствора характеризует электропроводность объема раствора, заключенного между двумя 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 $\kappa = 0,0122 \text{ См}/\text{м}$. Зависимость удельной электропроводности от концентрации в водных растворах некоторых электролитов представлена на рис. IV.3. При $c \rightarrow 0$ величина κ стремится к удельной электропроводности чистой воды, которая составляет приблизительно $10^{-5} \text{ См}/\text{м}$ 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 возрастает, 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 электро-

проводности от концентрации электролита проходит через максимум (рис. IV.3).

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

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

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 $\text{м}^2/\text{Ом} \cdot \text{г-экв} = \text{м}^2 \cdot \text{См}/\text{г-экв}$. Поэтому в формуле (IV.26) концентрацию c следует выражать в моль/ м^3 : $1 \text{ моль}/\text{л} = 10^3 \text{ моль}/\text{м}^3$. 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 резче выражена, чем больше концентрация раствора (рис. IV.4). При $c \rightarrow 0$ величина Λ стремится к своему предельному значению Λ^0 , отвечающему отсутствию ион-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

$$i = z_+e_0N_Aj_+ + z_-e_0N_Aj_- = -z_+Fu_+c + \text{grad } \varphi - |z_-|Fu_-c - \text{grad } \varphi \quad (IV.27)$$

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

$$i = -az_+v_+cF \text{ grad } \varphi (u_+ + u_-) \quad (IV.28)$$

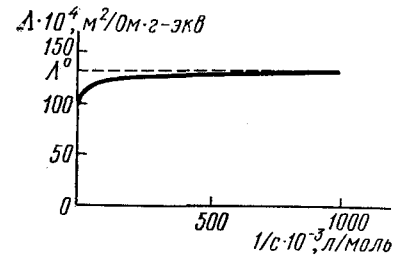


Рис. IV.4. Зависимость эквивалентной электропроводности от разведения для водного раствора KCl

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

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

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

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

где величины $\lambda_+ = Fu_+$ и $\lambda_- = Fu_-$ называются ионными электропроводностями (или подвижностями) ионов. В растворах сильных электролитов, для которых $\alpha = 1$,

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

При бесконечном разведении, когда $\alpha \rightarrow 1$, 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 электропроводности (или подвижности) 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 и бромидов натрия и калия при 25 °С, для которых получены наиболее точные данные:

Соль	NaCl	KCl	NaBr	KBr
$\Lambda^0 \cdot 10^4$, См·м ² /г-эquiv	126,45	149,85	128,24	151,64

Легко заметить, что изменение Λ^0 при переходе от NaCl к NaBr такое же самое, как и при переходе от KCl к KBr ($\Delta \Lambda^0 \cdot 10^4 = 1,79$ См·м²/г-эquiv). С другой стороны, $\Lambda_{\text{KCl}}^0 - \Lambda_{\text{NaCl}}^0 = \Lambda_{\text{KBr}}^0 - \Lambda_{\text{NaBr}}^0 = 23,4 \cdot 10^{-4}$ См·м²/г-эquiv. Это является экспериментальным подтверждением закона Кольрауша.

В теории Аррениуса предполагалось, что электропроводности 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

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

Уравнение (IV.33) использовалось 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. Уравнение (IV.33) означает, что 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 сле-

дующая 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.

IV.4. Числа переноса и методы их определения

Как следует из закона Кольрауша, эквивалентная электропроводность определяется суммой электропроводностей катиона и аниона. Для нахождения электропроводности отдельного иона нужно дополнительно знать долю тока, переносимую катионами и анионами. Доля тока, переносимая ионами данного вида i , называется электрическим числом переноса этого иона. Однако электрическое число переноса можно экспериментально определить только в таких растворах, где электролит полностью диссоциирован на ионы двух видов. В общем случае это не так. Например, в водном растворе CdCl₂ компонент, содержащий катион кадмия (ионный компонент), может существовать в виде частиц: Cd²⁺, CdCl⁺, CdCl₂, CdCl₃⁻ и CdCl₄²⁻. Все эти частицы при электролизе раствора CdCl₂ будут двигаться к катоду и переносить электрический ток. Поэтому экспериментально всегда измеряется число переноса ионного компонента t_i (М. Спиро, 1956), т. е. число грамм-эквивалентов этого компонента, перенесенных в направлении катода (или анода) при прохождении через раствор одного фарадея (~96 500 Кл) электричества.

В дальнейшем рассматриваются только такие системы, в которых электрическое число переноса совпадает с экспериментально определяемым числом переноса ионного компонента. Для таких систем в растворе бинарного электролита на основе уравнения (IV.28) можно получить формулы:

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

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

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

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

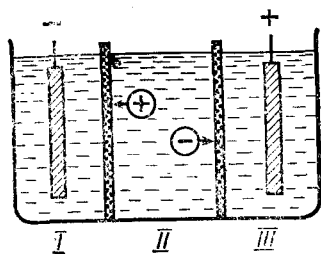


Рис. IV.5. Схема определения чисел переноса по методу Гитторфа

В растворе бинарного электролита $t_+ + t_- = 1$. Если в уравнении (IV.36) подставить величины λ_+^0 и λ_-^0 то получают 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 подвижности катионов и анионов, а потому $t_i \neq t_i^0$.

Рассмотрим методы определения чисел переноса. Все они связаны с наложением на раствор электролита

или с возникновением в нем постоянной разности потенциалов.

Предположим, что электрохимическая ячейка, через которую проходит постоянный ток, разделена на три отсека I—III пористыми перегородками (рис. IV.5). 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 законом Фарадея 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 $1 - t_+ = t_-$ 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, находим изменение концентрации соли в нем после пропускания Q кулонов:

$$\Delta c_I = t_- Q / (F V_I). \quad (\text{IV.38})$$

Уравнение (IV.38) лежит в основе метода Гитторфа, в котором числа переноса определяют по изменению концентрации раствора в приэлектродном отсеке. Это уравнение является приближенным, так как не учитывает перенос растворителя (воды) через пористую мембрану, разделяющую отсеки I и II. Более того, изменение количества растворителя в отсеке I в процессе электролиза зависит от конструкции измерительной ячейки, поскольку оно обусловлено не только переносом растворителя в сольватных оболочках ионов, но и другими причинами: нарушением гидростатического равновесия из-за обогащения или обеднения отсека I продуктами электролиза, процессом электроосмоса и др. Вследствие этого уравне-

ние (IV.38) в концентрированных растворах может приводить к неоднозначным результатам.

Для получения однозначных результатов изменение количества соли в отсеке I, возникающее в процессе электролиза, необходимо привести к одинаковому количеству растворителя в этом отсеке. Нетрудно показать, что в этом случае

$$n_I^{(\text{кон})} - n_I^{(\text{нач})} [c_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{кон})} / c_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{нач})}]_I = t_- Q / F, \quad (\text{IV.39})$$

где $n_I^{(\text{кон})}$ и $n_I^{(\text{нач})}$ — конечное и начальное содержание соли (в г-экв) в отсеке I, а $[c_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{кон})}]_I$ и $[c_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{нач})}]_I$ — конечная и начальная концентрации воды (растворителя) в этом отсеке. Числа переноса, рассчитанные по уравнению (IV.39), однозначны и соответствуют выбору в качестве системы отсчета (при измерении скорости движения ионов) растворителя в целом. В достаточно разбавленных растворах, когда $[c_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{кон})}]_I \approx [c_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{нач})}]_I$, уравнение (IV.39) переходит в (IV.38).

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 изменение содержания соли и растворителя в отсеке I.

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

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

Уравнение (IV.40) лежит в основе второго метода определения чисел переноса. По этому методу составляют электрохимическую цепь, которая содержит два одинаковых электрода и границу двух растворов одинакового состава, но различной концентрации. По измерениям разности потенциалов на концах такой цепи можно рассчитать числа переноса катиона и аниона. Более подробно этот метод определения чисел переноса см. гл. VI.6.

Третий метод определения чисел переноса — метод движущейся границы. Сущность этого метода рассмотрим на следующем примере. Пусть растворы двух солей KCl и BaCl_2 , имеющих общий анион Cl^- , помещены в узкую вертикальную трубку, причем так, что они образуют резкую границу раздела ab (рис. IV.6). В дно трубки впаян серебряный электрод. Концентрацию растворов KCl и BaCl_2 подбирают таким образом, чтобы в первом приближении

(с точностью 6÷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 пропускании через систему электрического тока, вызывающего движение катионов снизу вверх, граница двух растворов не размывается и 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 $t_+Q = z_+Fc_+V$ и для рассматриваемого примера

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

При использовании уравнения (IV.42) системой отсчета оказывается, однако, не растворитель в целом, а стеклянная трубка измерительного прибора. Различие в этих системах отсчета обусловлено некоторым перемещением воды относительно стеклянной трубки, которое в свою очередь связано с 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 числа переноса относительно растворителя в целом

* Строгий вывод регулирующего соотношения Кольрауша (П. Милнос, Дж. Ньюмен, 1969) показывает, что в него должно входить отношение не молярных, а моляльных концентраций (в г-экв на 1 кг растворителя). Это уточнение, однако, существенно лишь для концентрированных растворов.

в формулу (IV.42) нужно ввести поправку:

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

Поскольку $\bar{V}_{AgCl} = 0,02578$ л/моль, $\bar{V}_{Ag} = 0,01027$ л/моль, $\bar{V}_{KCl} = 0,03756$ л/моль, а $t_{K^+} = 0,5$, то различие в числах переноса K^+ , рассчитанных по формулам (IV.42) и (IV.44), составляет $\Delta t_{K^+} \approx 0,003c_{KCl}$. Следовательно, за исключением концентрированных растворов поправка на перемещение растворителя относительно трубки весьма мала. Однако она имеет принципиальное значение, так как показывает, что числа переноса зависят от выбранной системы отсчета.

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. Для регистрации положения границы раздела можно использовать радиоактивные изотопы соответствующих элементов. Определенными достоинствами обладает вариант метода движущейся границы, в котором используются две изотопные метки: изучаемого ионного компонента и растворителя (Ю. П. Степанов, А. И. Горшков, 1980). После пропускания определенного количества электричества фиксируют изменение положения обеих меток, что позволяет сразу определить подвижность изучаемого ионного компонента относительно растворителя в целом и не требует введения описанных выше поправок.

Использование в качестве системы отсчета растворителя в целом позволяет учесть сольватационный перенос растворителя с ионами, не вводя при этом никаких модельных допущений.

В более ранних работах для оценки переноса растворителя при движении ионов в раствор вводили какое-либо нейтральное вещество (например, сахар), молекулы которого, как предполагалось, не входили в состав сольватных оболочек ионов, а потому, не должны были перемещаться. В этих условиях по изменению концентрации нейтрального вещества в приэлектродном пространстве (в методе Гитторфа) можно было рассчитать количество растворителя, которое было перенесено ионами, и оценить так называемые «истинные» числа переноса. Этот способ оценки «истинных» чисел переноса был предложен В. Уошборном. Недостаток метода Уошборна

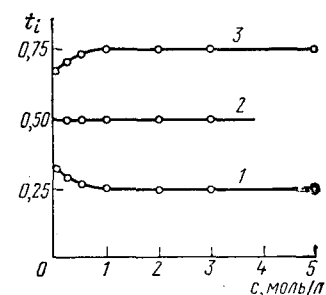


Рис. IV.7. Зависимость чисел переноса от концентрации водных растворов электролитов при 18°C: 1 — t_+ в растворе $LiCl$; 2 — t_+ в растворе KCl ; 3 — t_- в растворе $LiCl$

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.

Как показывает эксперимент, числа переноса зависят от концентрации электролита (рис. IV.7). Экстраполяция этой зависимости к нулевой концентрации дает предельные числа переноса t_i^0 . Ниже приведены значения t_+^0 и t_-^0 для водных растворов хлоридов щелочных металлов при 25°С:

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

При не очень высоких концентрациях полностью диссоциирующего электролита наблюдается следующая закономерность в зависимости t_i от концентрации. 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 $t_i^0 > 0,5$, увеличивается (см. рис. IV.7). Повышение температуры раствора незначительно влияет на предельные числа переноса (табл. IV.1).

Таблица IV.1. Предельные числа переноса катионов (t_+^0) в водных растворах хлоридов лития, натрия и калия при различных температурах

Соль	t_+^0 при температуре, °С			
	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

IV.5. Предельная электропроводность ионов

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

$$\lambda_i^0 = t_i^0 \Lambda^0 \quad (IV.45)$$

Если электропроводность одного и того же иона рассчитывать из данных, относящихся к различным солям (например, λ_{Cl^-} определять из данных Λ^0 и t_-^0 в растворах NaCl и KCl), то получаются результаты, совпадающие в пределах точности эксперимента (~0,04%). Это служит экспериментальным подтверждением закона Кольрауша. Предельные электропроводности некоторых ионов в воде при различных температурах приведены в табл. IV.2.

Таблица IV.2. Предельные электропроводности ионов в воде при различных температурах

Ион	$\lambda_i^0 \cdot 10^4$, См·м / г-эquiv				
	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 кривой зависимости λ_i^0 от кристаллографического радиуса иона. Для качественной интерпретации этих закономерностей обычно проводят аналогию между 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

$$v = P / (6\pi\eta r), \quad (IV.46)$$

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.46) принимает вид

$$\lambda_i^0 X / F = |z_i|e_0X / (6\pi\eta r_i), \quad (IV.47)$$

откуда, учитывая, что $F=e_0N_A$, получаем

$$\lambda_i^0 = |z_i| e_0^2 N_A / (6\pi\eta r_i). \quad (IV.48)$$

На первый взгляд кажется, что формула (IV.48) находится в противоречии с данными табл. IV.2. 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 $[(CH_3)_4N]^+$) 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 мер становится больше, а λ_i^0 меньше; с другой стороны, при образуют прочную гидратную оболочку и их окончательный раз-больших собственных размерах ионов они 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 при 25 °C не превышают 0,008 См·м²/г-эkv.

Электропроводность проводников 1-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. IV.2) 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.48) λ_i^0 растет. Если бы радиус находящегося в растворе иона не зависел от температуры, то исходя из формулы (IV.48) следовало бы ожидать выполнения правила Вальдена—Писаржевского:

$$\lambda_i^0 \eta = \text{const.} \quad (IV.49)$$

Это правило действительно соблюдается для больших органических ионов (например, $[(C_3H_7)_4N]^+$), которые можно считать практически негидратированными. Кроме того, соотношение (IV.49) 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 электропроводности (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 электропроводностью иона:

$$D_i^0 = \frac{RT}{|z_i| F^2} \lambda_i^0 = \frac{kT}{|z_i| e_0^2 N_A} \lambda_i^0. \quad (IV.50)$$

По уравнению (IV.50) рассчитывают наиболее точные значения коэффициентов диффузии отдельных ионов при бесконечном разведении. Если в уравнение (IV.50) подставить величину λ_i^0 из уравнения (IV.48), то получается уравнение Стокса—Эйнштейна

$$D_i^0 = kT / (6\pi\eta r_i) \quad (IV.51)$$

для зависимости коэффициента диффузии от вязкости и температуры.

IV.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—Гюккеля. В неравновесных условиях существование ионной атмосферы обуславливает два эффекта, тормозящих 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 противоположно. Следовательно, из предельной подвижности иона следует вычесть подвижность ионной атмосферы. Последнюю можно рассчитать по формуле (IV.48), 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

$$\Delta \lambda_3 = \frac{|z_i| e_0^2 N_A \kappa}{6\pi\eta} = \frac{|z_i| e_0^3 N_A}{6\pi\eta} \left(\frac{2N_A \cdot 10^3}{\epsilon_0 e kT} \right)^{1/2} \sqrt{c} = |z_i| b_3 \sqrt{c}. \quad (IV.52)$$

Релаксационный эффект торможения обусловлен конечным временем разрушения (релаксации) ионной атмосферы. В результате этого центр ионной атмосферы в неравновесных условиях

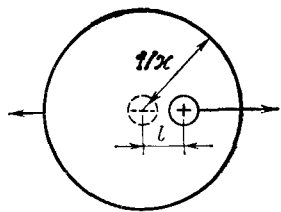


Рис. IV.8. Схема для оценки релаксационного эффекта

оказывается смещенным на некоторое расстояние l от положения движущегося центрального иона (рис. IV.8). 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, по-

правочный множитель $[1 - (\Delta X/X)]$ должен уменьшать не только λ_i^0 , но и электрофоретический эффект, а потому

$$\mu_i = (\lambda_i^0 - |z_i| b_s \sqrt{c}) [1 - (\Delta X/X)]. \quad (IV.53)$$

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

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

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 вследствие процессов диффузии, для оценки времени релаксации воспользуемся 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

$$\tau = \frac{1}{2D_i \kappa^2} \approx \frac{\epsilon_0}{2kT u_i \kappa^2}. \quad (IV.55)$$

За время τ центральный ион успевает переместиться на расстояние

$$l \approx v_i \tau = u_i X \tau = \frac{\epsilon_0 X}{2kT \kappa^2}, \quad (VI.56)$$

которое характеризует асимметрию неравновесной ионной атмосферы (см. рис. IV.7). 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 ϵ_0 . Таким образом,

$$\Delta X \approx \frac{1}{\kappa^{-1}} \frac{\epsilon_0}{4\pi \epsilon_0 \epsilon (\kappa^{-1})^2} = \frac{l \epsilon_0 \kappa^3}{4\pi \epsilon_0 \epsilon}. \quad (IV.57)$$

Исходя из уравнений (IV.56) и (IV.57), получаем

$$\frac{\Delta X}{X} \approx \frac{\epsilon_0^2 \kappa}{8\pi \epsilon_0 \epsilon kT}. \quad (IV.58)$$

Точное выражение для $\Delta X/X$ в растворе 1,1-валентного электролита, которое было получено Л. Онзагером на основе теории Дебая—Гюккеля, отличается от формулы (IV.58) множителем $(2 - \sqrt{2})/3$ и имеет вид

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{(2 - \sqrt{2}) \epsilon_0^2 \kappa}{24\pi \epsilon_0 \epsilon kT} = \frac{(2 - \sqrt{2}) \epsilon_0^3}{24\pi \epsilon_0 \epsilon kT} \left(\frac{2N_A \cdot 10^3}{\epsilon_0 kT} \right)^{1/2} \sqrt{c} = b_p \sqrt{c}. \quad (IV.59)$$

Объединяя формулы (IV.54) и (IV.59), получаем уравнение Дебая — Гюккеля — Онзагера для электропроводности иона в растворе 1,1-валентного электролита:

$$\lambda_i = \lambda_i^0 - (b_s + b_p) \lambda_i^0 \sqrt{c}. \quad (IV.60)$$

Складывая выражения (IV.60) для λ_+ и λ_- , находим аналогичное соотношение для эквивалентной электропроводности Λ в растворе 1,1-валентного электролита:

$$\Lambda = \Lambda^0 - (2b_s + b_p \Lambda^0) \sqrt{c}, \quad (IV.61)$$

где

$$b_s = \frac{(1,6022 \cdot 10^{-19})^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}{6,3,1416} \left(\frac{2,6,022 \cdot 10^{23} \cdot 10^3}{0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot 1,3807 \cdot 10^{-23}} \right)^{1/2} \frac{1}{\eta(\epsilon T)^{1/2}} =$$

$$= 4,124 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\eta(\epsilon T)^{1/2}} (\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{г} \cdot \text{эКВ}) \cdot (\text{Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2) \text{К}^{1/2} / (\text{г} \cdot \text{эКВ} / \text{л})^{1/2}$$

и

$$b_p = \frac{0,5858(1,6022 \cdot 10^{-19})^3}{24 \cdot 3,1416 \cdot 0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot 1,3807 \cdot 10^{-23}} \times$$

$$\times \left(\frac{2,6,022 \cdot 10^{23} \cdot 10^3}{0,88542 \cdot 10^{-11} \cdot 1,3807 \cdot 10^{-23}} \right)^{1/2} \frac{1}{(\epsilon T)^{3/2}} =$$

$$= 8,204 \cdot 10^5 \frac{1}{(\epsilon T)^{3/2}} \left(\frac{\text{г} \cdot \text{эКВ}}{\text{л}} \right)^{-1/2} \cdot \text{К}^{3/2}.$$

В водных растворах при 25 °С (298,15 К), когда $\epsilon = 78,3$ и $\eta = 8,937 \cdot 10^{-4} \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2$, уравнение Дебая—Гюккеля—Онзагера для 1,1-валентного электролита принимает вид

$$\Lambda = \Lambda^0 - (60,4 \cdot 10^{-4} + 0,23 \Lambda^0) \sqrt{c}, \quad (IV.62)$$

В водных растворах хлоридов щелочных металлов при 25 °С величина Λ^0 колеблется в пределах $(115 \div 155) \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{г} \cdot \text{эКВ}$. Таким образом, из уравнения (IV.62) следует, что электрофоретический эффект дает приблизительно $2/3$ общего понижения электропроводности из-за ион-ионного взаимодействия, тогда как на долю релаксационного эффекта приходится $\sim 1/3$ от $(\Lambda^0 - \Lambda)$.

Проведем сопоставление теории Дебая—Гюккеля—Онзагера с экспериментальными данными в растворах 1,1-валентных электролитов. Уравнение (IV.62) дает теоретическое обоснование эмпирической формулы Кольрауша (IV.35). Расчет показывает, что

уравнение (IV.62) количественно согласуется с опытными данными при концентрациях $c \leq 0,001$ моль/л (рис. IV.9). Для выполнения уравнения (IV.62) 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 измерение электропроводности можно выполнить с высокой точностью при столь малых концентрациях, что формулу (IV.62) удастся проверить при изменении концентрации на два-три порядка (рис. IV.9).

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 (рис. IV.10). 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

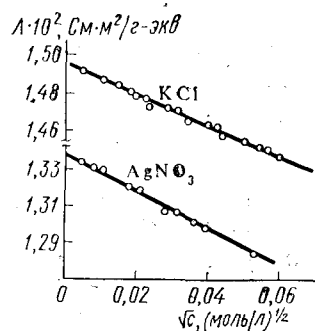


Рис. IV.9. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации для водных растворов

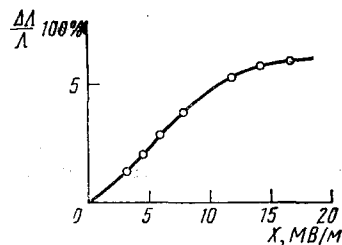


Рис. IV.10. Зависимость эквивалентной электропроводности водного раствора $MgSO_4$ от напряженности электрического поля

указывал еще Фарадей, не предполагая, однако, 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 следует 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 $\sim 1/3$ от увеличения Λ в эффекте Вина, что находится в согласии с уравнением (IV.62).

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.53):

$$\Lambda = (\Lambda^0 - 2b_3 \sqrt{c})(1 - \Delta X/X). \quad (IV.63)$$

Далее представим предельную электропроводность однозарядного иона в виде $\lambda_i^0 = \Lambda^0/2 + \Delta$ так, что уравнение (IV.53) примет вид

$$\lambda_i = (\Lambda^0/2 + \Delta - b_3 \sqrt{c})(1 - \Delta X/X). \quad (IV.64)$$

Делением уравнения (IV.64) на (IV.63) получаем формулу для числа переноса

$$t_i = \frac{1}{2} + \frac{\Delta}{\Lambda^0 - 2b_3 \sqrt{c}}. \quad (IV.65)$$

В пределе при $c \rightarrow 0$

$$t_i^0 = \frac{1}{2} + \frac{\Delta}{\Lambda_0}. \quad (IV.66)$$

Из уравнения (IV.66) находим Δ и подставляем в (IV.65). Это дает

$$t_i = \frac{1}{2} + \frac{\Lambda^0(t_i^0 - 0,5)}{\Lambda^0 - 2b_3 \sqrt{c}}. \quad (IV.67)$$

Таким образом, если $t_i^0 = 0,5$, то согласно уравнению (IV.67) t_i не зависит от концентрации. Если $t_i^0 < 0,5$, то уравнение (IV.67) предсказывает дальнейшее уменьшение t_i с ростом концентрации. При $t_i^0 > 0,5$ число переноса должно расти с увеличением концентрации. Именно такой характер зависимости эффективных чисел переноса от концентрации установлен экспериментально (см. рис. IV.7).

При концентрациях выше 0,001 моль/л наблюдаются отклонения от уравнения Дебая—Гюккеля—Онзагера (IV.61). Для описания эквивалентной электропроводности в области концентраций $c \leq 0,1$ моль/л широкое распространение получила полуэмпирическая формула Шедловского:

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

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 $b_{ш}$ подбирается таким образом, чтобы член $b_{ш} c$ скомпенсировал это изменение. Недостатком формулы (IV.68) является отсутствие определенного физического смысла у эмпирического коэффициента $b_{ш}$. Вместо формулы Шедловского можно использовать уравнение Робинсона—Стокса (1954):

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

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 $\kappa/(1 + \alpha x)$, 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 $a = 0,45$ нм, а по электропроводности $a = 0,43$ нм.

В современных теориях электропроводности концентрированных растворов электролитов помимо конечных размеров ионов учитывают 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 препятствует 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

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

Как следует из уравнения (IV.70), лишь в области настолько низких концентраций, где можно пренебречь величиной $(2b_s + b_p \Lambda^0) \sqrt{ac}$ 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 процессе 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 электропроводностей ионов и эквивалентной электропроводности, но с другим коэффициентом перед \sqrt{c} .

IV.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. IV.2 и IV.3).

Это явление объясняется эстафетным, или гротгусовским, меха-

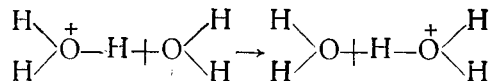
Таблица IV.3. Предельные электропроводности ионов водорода и гидроксидов в воде при различных температурах

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

низмом перемещения ионов водорода и гидроксила. 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 H_3O^+ и называют ионом гидроксония. Такое представление было сформулировано впервые при изучении реакций гомогенного кислотного катализа.

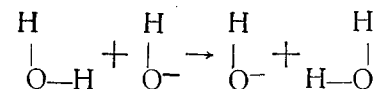
Прямые доказательства существования иона H_3O^+ получены при исследовании моногидратов серной, азотной, галогеноводородных и хлорной кислот методом протонного ядерного магнитного резонанса и рентгеноструктурным методом, а также при исследовании кислых растворов методами ИК-спектроскопии и измерения молярной рефракции. Ион H_3O^+ представляет собой сильно сплюснутую пирамиду, в вершине которой расположен атом O; углы при вершине равны $\sim 115^\circ$, длина связи O—H составляет $\sim 0,102$ нм, а расстояние H—H $\sim 0,172$ нм. 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. квантово-механический 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.

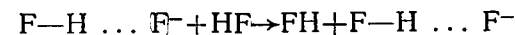
Аномально высокая подвижность иона гидроксила также объясняется процессом перескока протона по схеме



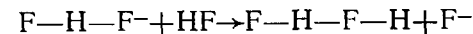
Так как протон в молекуле воды связан более прочно, чем в ионе гидроксония, то подвижность иона гидроксила оказывается ниже, чем подвижность иона водорода.

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 щелочи (< 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 растворе $LiOH$ по сравнению с раствором KOH . По-видимому, при высоких концентрациях щелочи перескоки протонов происходят преимущественно через молекулы воды, входящие в гидратную оболочку катионов щелочных металлов.

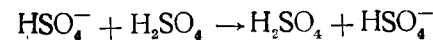
Эстафетным механизмом объясняют аномальную электропроводность в безводных фтористом водороде и серной кислоте. Для HF аномальной оказывается подвижность ионов F^- , по-видимому, в результате следующих процессов:



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. IV.4) в результате увеличения подвижности ионов, а для слабых электролитов — также и степени диссоциации. Эта закономерность нарушается в неводных растворителях с низкой диэлектрической проницае-



Рис. IV.11. Зависимость эквивалентной электропроводности от разведения в неводных растворителях

IV.11). П. Вальден установил, что разведение, отвечающее минимуму электропроводности, и диэлектрическая постоянная растворителя связаны соотношением $\epsilon \sqrt{V} \approx 30$.

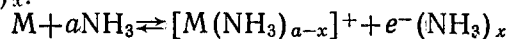
Аномальная электропроводность может быть объяснена, если учитывать ассоциацию ионов с образованием ионных пар и более сложных частиц (комплексных ионов, ионных тройников, квадруполей и т. п.). В разбавленных растворах электролита МА электропроводность обусловлена ионами M^+ и A^- . С ростом концентрации 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 $(MAM)^+$ и $(AMA)^-$, 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 электропроводности 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 рассчитывать константы ионной ассоциации.

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



мостью, 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.

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. IV.12. При больших разведениях электропроводность обусловлена ионами Na^+ и сольватированными электронами. Уменьшение разведения приводит к образованию ионных пар, а также диамагнитных димеров из двух ионов металла 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 гексаметилфосфортриамид $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}$ (ГМФА). Если на основе ГМФА приготовить раствор соли щелочного металла, погрузить в раствор электрод из меди, платины или другого инертного металла и сообщить ему высокий отрицательный потенциал, то электроны переходят из металла в раствор с образованием сольватированных электронов. Этот способ называется 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: $e_2^{2-} \dots \text{Na}^+$.

Растворение щелочных металлов и электрохимическое генерирование позволяет 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

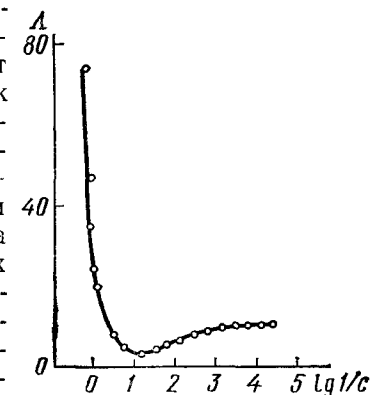
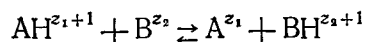


Рис. IV.12. Зависимость эквивалентной электропроводности от разведения для раствора металлического натрия в жидком аммиаке

(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 мс. 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.

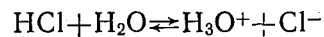
IV.8. Некоторые закономерности ионных реакций в растворах электролитов

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

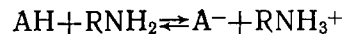


Наиболее распространенные и изученные примеры подобных процессов:

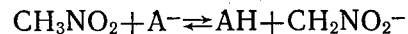
диссоциация кислот



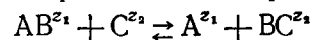
протонирование аминов



ионизация нитросоединений



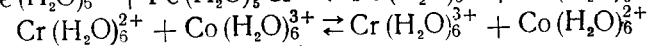
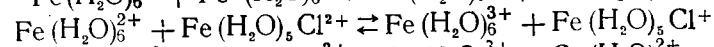
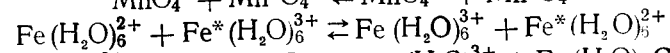
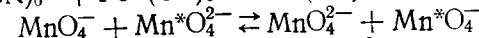
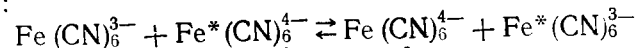
Эти реакции можно рассматривать как частный случай второй группы процессов, к которым относятся реакции замещения



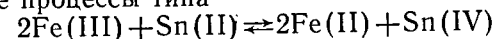
диссоциации или образования молекул: $\text{AB} \rightleftharpoons \text{A}^{z_1} + \text{B}^{z_2}$.

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, т. е. состав внутренней координационной сферы, не изменяются при образовании переходного состояния стадии переноса электрона (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, в переходном состоянии которых один или несколько лигандов одновременно входят в состав внутренней координационной сферы окисленной или восстановленной форм (внутрисферные реакции электронного переноса). При комплементарных 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 (некомплементарные реакции с переносом электрона).

Константы скорости различных ионных реакций, как и обычных химических реакций, сильно отличаются друг от друга (табл. IV.4). 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 большими 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,

Таблица IV.4. Константы скорости некоторых ионных реакций в водной среде

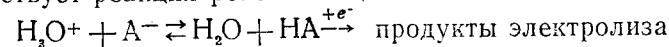
Реакция	$t, ^\circ\text{C}$	Константа скорости, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	25	$(1,3 \pm 0,2) 10^{11}$
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$	25	$1 \cdot 10^{11}$
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SH}^-$	25	$(7,5 \pm 1) 10^{10}$
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	20	$3,8 \cdot 10^{10}$
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{COO}^- \end{array}$	—	$1,3 \cdot 10^{10}$
$\text{OH}^- + \text{NH}_4^+$	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

использующими особые свойства электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

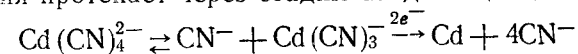
Для процессов с переносом протона наибольшее число результатов получено релаксационными и электрохимическими методами. Последние были широко использованы также для изучения реакций диссоциации комплексных соединений. Суть релаксационных методов состоит в том, что реакцию, скорость которой необходимо 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 полупревращения 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 $2-10^\circ$ за 10^{-6} с за счет разряда высоковольтного конденсатора, заряженного до напряжения порядка 100 кВ. За последующими реакциями следят по изме-

нению электропроводности с осциллографической регистрацией изменения баланса моста Уитстона или методом фотоэлектрической 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.

В электрохимических методах исследования ионных реакций проводят электролиз в условиях, когда изучаемая реакция предшествует переносу электрона и определяет скорость суммарного процесса. В этом случае по значению тока или по другим параметрам электродного процесса можно рассчитать константу скорости гомогенной химической реакции. Так, например, электрохимическому восстановлению ряда слабых органических кислот предшествует реакция рекомбинации:



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 $\text{Pb}_4\text{AsMnO}_4$, 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 XX в. 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, гексаметилфосфотриамид); 2) прототфильные — 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 НА в прототфильном растворителе HL ведет себя как кислота:



где A^- — основание, сопряженное с кислотой НА; 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 $a_{\text{HL}} = \text{const}$,

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

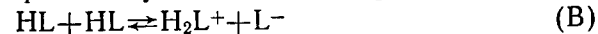
Основание А участвует в протолитическом процессе с протогенным растворителем:



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

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

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

Протолитическая теория была применена к истолкованию закономерностей реакций кислотно-основного катализа: 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:

$$k_a = \text{const}_1 K_a^\alpha \quad (0 < \alpha < 1) \quad (\text{IV.77})$$

Аналогичным образом для катализа слабыми основаниями

$$k_b = \text{const}_2 K_b^\beta \quad (0 < \beta < 1) \quad (\text{IV.78})$$

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 уравнением типа (IV.77). Этот вывод подтверждается экспериментальными данными на рис. IV.13. Величина K_a связана с изменением изобарного потенциала ΔG :

$$-\Delta G = RT \ln K_a \quad (\text{IV.79})$$

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

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

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 однотип-

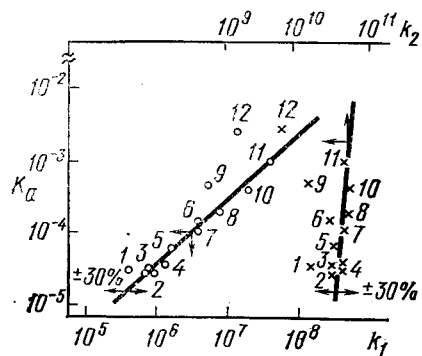


Рис. IV.13. Зависимость константы равновесия K_a от константы скорости диссоциации k_1 и рекомбинации k_2 слабых кислот в присутствии 1 M LiCl при 20 °C:

1 — масляная (16,5°); 2 — пропионовая (20°); 3 — и-валериановая; 4 — уксусная; 5 — п-оксибензойная; 6 — бензойная; 7 — фенилуксусная; 8 — м-оксибензойная; 9 — молочная; 10 — муравьиная; 11 — миндальная; 12 — салициловая

ных катализаторов составляет долю α от соответствующего изменения изобарного потенциала:

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

Аналогичное соотношение получается для энергии (теплоты) активации

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

где ΔH — изменение энтальпии в ходе соответствующей реакции (ее тепловой эффект). Эти эмпирически установленные корреляционные соотношения называются 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 действующих 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:

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

где z_A и z_B — заряды реагирующих ионов. С другой стороны, 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 особен-

ностью: при протекании этих реакций происходит пространственное перемещение заряда 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 ($> 0,1 - 10^{-13}$ с), то в газовой фазе переход электронов может происходить лишь между двумя 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

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

где $\bar{W}_{if}(r_0)$ — вероятность перехода электрона между частицами А и В на эффективном расстоянии r_0 ; $f_{AB}(r_0)$ — бинарная коррелятивная функция, которая 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 константы скорости от химической природы реагентов определяется соответствующей зависимостью вероятности перехода $\bar{W}_{if}(r_0)$. Квантово-механический расчет показывает, что вероятность перехода $\bar{W}_{if}(r_0)$ может быть записана в виде

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

где L — обменный интеграл, который зависит от перекрывания волновых функций начального и конечного состояний (чем больше перекрывание 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 происходит 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.

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

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. IV.14 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+заряженные 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 параболоми, 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

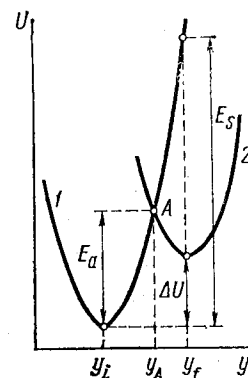


Рис. IV.14. Потенциальные кривые начального (1) и конечного (2) состояний для реакций электронного переноса, не сопровождающихся изменением структуры иона: E_a — энергия активации реакции; ΔU — разность энергий начального и конечного состояний; E_s — энергия реорганизации растворителя

также учитывать каталитическое влияние ионов раствора. Так, реакция $\text{MnO}_4^- \xrightarrow{+e^-} \text{MnO}_4^{2-}$ ускоряется катионами, причем эффективность каталитического действия катионов растет в ряду $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$. Такие же явления обнаружены для процесса $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \xrightarrow{-e^-} \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. 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 реакций. Так, для реакции $\text{MnO}_4^- \xrightarrow{+e^-} \text{MnO}_4^{2-}$ в водном растворе рассчитанная константа скорости равна $\sim 10^2 - 10^3$ 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.

ГЛАВА V. РАСПЛАВЫ И ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

V.1. Строение ионных жидкостей и их электропроводность

Многие практически важные электрохимические процессы (производства 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 ионными жидкостями. Ионные жидкости можно разбить на два класса: 1) расплавы солей и их смесей; 2) расплавы оксидов и их смесей. Этот класс ионных жидкостей приготавливают смешением оксидов неметаллов (SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 и т. д.) и оксидов 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 рас-

плаве 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. V.1, 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 радиус 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, которая существовала в твердом состоянии. Соли с ионной связью (например, хлориды щелочных и щелочно-земельных металлов) характеризуются высокой электропроводностью в расплавленном 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 См/м, тогда как удельная электропроводность водного раствора хлорида калия < 3 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 значения Λ при абсолютных температурах, превышающих на 10% абсолютную температуру плавления. При этом, по-видимому, наступает практически полная диссоциация кристаллической решетки.

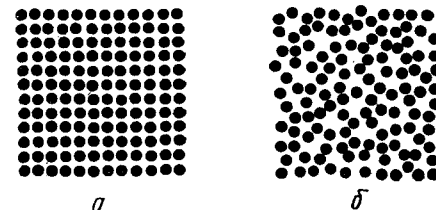


Рис. V.1. Решетка идеального кристалла (а) и структура соответствующей жидкости (б)

В ряду солей $\text{LiCl} - \text{NaCl} - \text{KCl} - \text{RbCl} - \text{CsCl}$ электропроводность возрастает с уменьшением кристаллографического радиуса катиона. Этот результат объясняется в рамках уравнения (IV.48) отсутствием у ионов в расплавах сольватных оболочек. Аналогично в расплавах галогенидов щелочных металлов (кроме галогенидов лития) электропроводность возрастает в ряду $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$. Электропроводность большинства расплавов растёт 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.51)]. В то же время уравнение Нернста — Эйнштейна [уравнение (IV.13)] в расплавах соблюдается не всегда. Это указывает на сложный характер процесса самодиффузии. Например, в расплаве NaCl , вероятно, присутствуют как ионы Na^+ и Cl^- , так и ионные пары Na^+ , 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 количество 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 :

$$t_- = \frac{96500 \Delta V}{Q V_s}, \quad (\text{V.2})$$

где Q — количество пропущенного электричества; V_s — объем одного грамм-эквивалента электролита. Описанный метод аналогичен методу Гитторфа для растворов электролитов, но в растворах используют для расчета изменения концентрации, а не объема.

Мембрана не позволяет, однако, полностью устранить гравитационный поток. Поэтому были предложены специальные ячейки для измерения чисел переноса в индивидуальных расплавах. В одной из ячеек (рис. V.2,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 другой конструкции ячейки (рис. V.2,б) возникновение гидростатического потока предотвращено за счет горизонтального расположения системы. Числа переноса определяются 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 катионов 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 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 $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$.

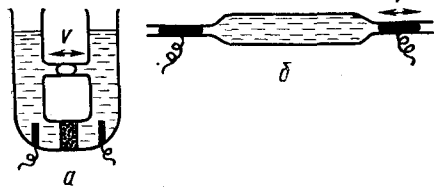


Рис. V.2. Типы ячеек для измерения чисел переноса в расплавах

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 различными причинами. В системе $\text{KCl} - \text{LiCl}$, 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: $\text{CdCl}_2 - \text{KCl}$, $\text{PbCl}_2 - \text{KCl}$, $\text{AlCl}_3 - \text{NaCl}$, $\text{ZrCl}_4 - \text{NaCl}$, $\text{MgCl}_2 - \text{KCl}$ и др. — наблюдаются сильно выраженные минимумы электропроводности (рис. V.3). Это явление указывает, по-видимому, на образование в смесях комплексных ионов. Доказательства комплексообразования иногда можно получить из измерений чисел переноса. Так, при электролизе расплава $\text{PbCl}_2 - \text{KCl}$ свинец мигрирует к аноду, поскольку он входит в состав комплексного аниона.

Известны также системы с положительными отклонениями изотерм электропроводности от идеальной ($\text{CdCl}_2 - \text{PbCl}_2$, $\text{CdCl}_2 - \text{BaCl}_2$ и др.), что указывает на ослабление ассоциации ионов в таких смесях по сравнению с чистыми компонентами.

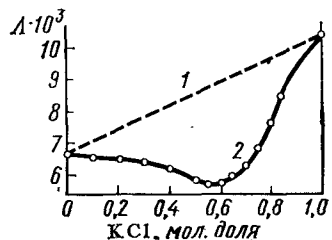


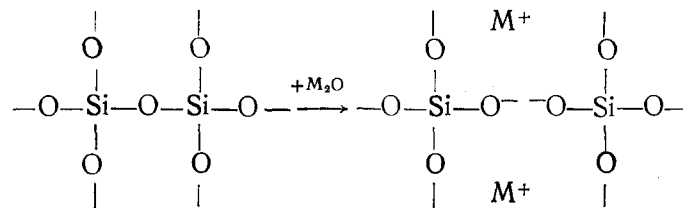
Рис. V.3. Зависимость эквивалентной электропроводности от состава расплава в смеси $\text{CaCl}_2 - \text{KCl}$:

1 — при строгой аддитивности электропроводности; 2 — опытные данные

Б. Расплавы оксидов. Расплавы солей обычно исследуют в интервале $500 - 1200^\circ\text{C}$. Переход оксидных систем в жидкое состояние происходит при более высоких температурах ($1000 - 3000^\circ\text{C}$). 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 и смеси $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ (1 : 1) составляет около 8 См/м. С увеличением содержания металлического катиона и расплава обычно возрастает. Электропроводность растет с повышением температуры, причем зависимости $\lg \kappa$ от $1/T$ состоят из одного или двух линейных участков. Электролиз многих оксидных расплавов указывает на их 100%-ную ионную проводимость. Числа переноса катионов некоторых расплавов близки к единице.

В настоящее время не существует теории, которая позволила бы однозначно объяснить все свойства оксидных расплавов. Наиболее подробно были изучены системы $\text{M}_x\text{O}_y \cdot \text{Si}_p\text{O}_q$, поведение которых может быть удовлетворительно истолковано на основе гипотезы о дискретной полианионной структуре (О. А. Есин, Дж. Бокрис). Предполагается, что в чистом расплавленном SiO_2 имеется непрерывная трехмерная решетка с некоторым числом термически разорванных связей и небольшим количеством свободных молекул SiO_2 . При введении оксидов металлов M_2O 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% M_2O , система расслаивается: она состоит из фазы стекловидной SiO_2 и фазы $\text{M}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$. Последняя в виде пленок толщиной в несколько атомных слоев разделяет области, обогащенные SiO_2 . Эти области стекловидной SiO_2 называют «айсбергами». Не исключено также, что при этом в расплаве появляются дискретные 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 $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{4-}$ и $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$. 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.

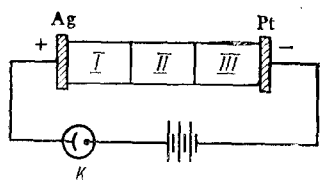


Рис. V.4. Определение чисел переноса в твердых электролитах:
I, II, III — таблетки $\alpha\text{-AgI}$;
K — кулонометр

вым катодом известной массы (рис. V.4). В электрическую цепь включался кулонометр, чтобы определить количество пропущенного электричества. После пропускания тока таблетки разъединялись и проводилось взвешивание таблеток и электродов. В опытах с $\alpha\text{-AgI}$ было найдено, что масса серебряного анода

Таблица V.1. Числа переноса в твердых электролитах

Соединение	t, °C	Число переноса		
		катиона	аниона	электрона
NaCl	400	1,00	0,00	—
	600	0,95	0,05	—
AgCl	20—350	1,00	—	—
$\alpha\text{-AgI}$	150—400	1,00	—	—
BaCl_2	400—700	—	1,00	—
PbCl_2	200—450	—	1,00	—
CuCl	18	0,00	—	1,00
	110	0,03	—	0,97
	232	0,50	—	0,50
	300	0,98	—	0,02
	366	1,00	—	0,00

V.2. Электропроводимость 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. V.4). В электрическую цепь включался кулонометр, чтобы определить количество пропущенного электричества. После пропускания тока таблетки разъединялись и проводилось взвешивание таблеток и электродов.

уменьшается, а масса катода увеличивается на такую же величину. Масса таблеток не изменяется. Отсюда следует, что $\alpha\text{-AgI}$ обладает чисто катионной проводимостью: число переноса катиона равно единице, а число переноса аниона — нулю. Катионы Ag^+ выходят из анода в $\alpha\text{-AgI}$, мигрируют к катоду и осаждаются на нем. Аналогичный опыт с твердым PbCl_2 показал, что электролит имеет чисто анионную проводимость. Подобные измерения были выполнены с большим числом веществ. Иногда возникали осложнения из-за того, что 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. V.1.

Опыты показали, что ионная проводимость и числа переноса сильно зависят от чистоты исследуемого препарата (рис. V.5), а также от условий его приготовления. Эти зависимости тем значительнее, чем ниже температура. 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 маловероятен, так как требует больших затрат энергии.

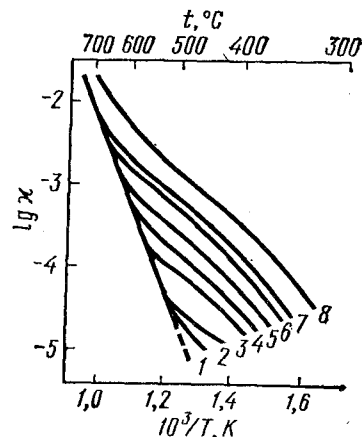


Рис. V.5. Зависимость удельной электропроводности твердого хлорида калия от температуры:

- 1 — перекристаллизованный KCl;
2 — KCl марки ч. д. а.; 3 — KCl + $1,2 \cdot 10^{-5}$ мол. доли SrCl_2 ;
4 — KCl + $2 \cdot 10^{-5}$ мол. доли SrCl_2 ;
5 — KCl + $3,5 \cdot 10^{-5}$ мол. доли SrCl_2 ;
6 — KCl + $6 \cdot 10^{-5}$ мол. доли SrCl_2 ;
7 — KCl + $9 \cdot 10^{-5}$ мол. доли SrCl_2 ;
8 — KCl + $1,9 \cdot 10^{-4}$ мол. доли SrCl_2 .

Впервые вопрос о причинах ионной проводимости твердых тел был рассмотрен Я. И. Френкелем (1926). Он 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 увеличивается 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 межузлии называется дефектом по Френкелю. Концентрация этих дефектов пропорциональна $\exp(-E_g/2kT)$, где E_g — энергия, необходимая для перевода иона из узла решетки в межузлие. 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 незанятой. Так как в целом должен соблюдаться баланс электрических зарядов, то каждой катионной вакансии соответствует анионная вакансия. Комбинацию катионной и анионной вакансий в ионном кристалле называют дефектом по Шоттки. Дефекты по Шоттки образуются, когда в результате тепловых флуктуаций ионы выходят из узлов решетки на поверхность кристалла, образуя внутри его вакансии. 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 SrCl_2 к KCl часть ионов K^+ в узлах решетки замещается ионами Sr^{2+} . Так как Sr^{2+} несет более высокий положительный заряд, то для осуществления условия электронейтральности в кристалле должно возникнуть соответствующее число 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. Поэтому, измерив проводимость твердого электролита, можно 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). Малая концентрация вакансий служит одной из причин того, что нормальные ионные кристаллы (типа NaCl , AgCl и др.) даже при высоких температурах и в присутствии небольшого количества примесных ионов обладают проводимостью, не превышающей $\sim 0,1$ См/м. Поскольку вакансии и межузельные ионы заряжены, можно ожидать, что они будут взаимодействовать между собой так же, как ионы в растворах электролитов. Френкель впервые указал, что это взаимодействие можно описать теорией Дебая — Гюккеля. Взаимодействие дефектов ведет к снижению энтальпии их образования и сказывается на величине проводимости ионных кристаллов.

Б. Примесные твердые электролиты. Отдельный класс твердых электролитов составляют так называемые примесные твердые электролиты — оксиды элементов IVB подгруппы (ZrO_2 , HfO_2 , CeO_2 , ThO_2), стабилизированные добавками оксидов других металлов (например, CaO). При температуре $\geq 1000^\circ\text{C}$ такие электролиты обладают довольно высокой проводимостью (обычно в пределах $10-0,1$ См/м) по отрицательно заряженным ионам кислорода. Проводимость примесных электролитов связана со структурной разупорядоченностью одной из подрешеток, обусловленной присутствием достаточно большого количества посторонних ионов (например, Ca^{2+}). Проводимость примесных электролитов проходит через максимум при содержании добавки в интервале 5—15 мол. %. Падение проводимости при большом содержании добавки вызвано образованием комплексов между катионами добавки и кислородными анионами. Проводимость этого класса электролитов зависит также от природы добавки. Максимальная проводимость оказывается обычно тем выше, чем меньше радиус катиона добавки. Вероятно, маленькие катионы

легче замещают четырехзарядные катионы основного оксида в узлах решетки и не создают локальных неоднородностей структуры. Среди примесных электролитов наиболее высокой проводимостью обладает электролит состава $0,91 \text{ZrO}_2 \cdot 0,09 \text{Sc}_2\text{O}_3$ (до 30 См/м).

На основе примесных электролитов сконструированы датчики для определения содержания кислорода в ходе некоторых металлургических процессов. Эти электролиты применяются также в высокотемпературных топливных элементах.

В. Ионные сверхпроводники. Представления Френкеля и 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 , $\text{KFe}_7\text{O}_{11}$; эти соединения обладают и большой электронной проводимостью). В табл. V.2 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.

Важной количественной характеристикой твердого электролита служит зависимость проводимости от температуры. Такие зависимости для некоторых соединений приведены на рис. V.6, где для сравнения показаны также данные для классических твердых электролитов AgCl , AgBr и примесного твердого электролита $\text{ZrO}_2 + \text{CaO}$. Для ионных сверхпроводников проводимость не столь

Таблица V.2. Удельная электропроводность твердых электролитов

Электролит	$t, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{См/м}$	Электролит	$t, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \text{См/м}$
RbAg_4I_5	20	2,7	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2 \cdot \text{Ag}_{13}\text{I}_{15}$	20	0,4
KAg_4I_5	20	2,1	$(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}) \cdot \text{Ag}_8\text{I}_9$	22	0,4
$\alpha\text{-AgI}$	150	10	$\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$	25—300	0,3—3

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 $\alpha\text{-AgI}$, $\alpha\text{-CuBr}$). На рис. V.6 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°C , а для RbAg_4I_5 — при -155°C . Резкое снижение проводимости сопровождается также резким изменением сжимаемости, коэффициента поглощения ультразвука, скачками теплоемкости и 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. соотношение Нернста — 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 переносят 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 $\alpha\text{-AgI}$ ионы I^- образуют плотноупакованную объемно-центрированную кубическую решетку, в пустотах которой размещаются ионы Ag^+ . На каждый ион Ag^+ приходится 21 практический эквивалентное место. Таким образом, число катионных вакансий в решетке значительно больше числа катионов. Подрешетка катионов серебра оказывается сильно разупорядоченной. Подобная разупорядочен-

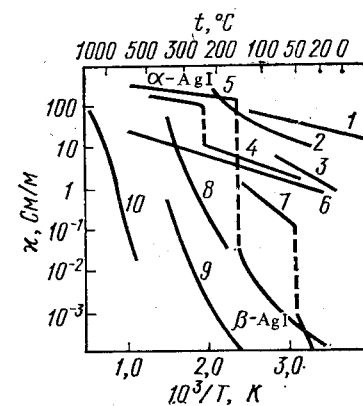


Рис. V.6. Зависимость удельной электропроводности от температуры для следующих твердых электролитов:

- 1 — RbAg_4I_5 ; 2 — $\text{Ag}_{10}\text{I}_{15}\text{P}_2\text{O}_7$;
 3 — $\text{Ag}_4\text{I}_4\text{PO}_4$; 4 — Ag_3SI ; 5 — AgI ;
 6 — $\text{AgAl}_{11}\text{O}_{17}$; 7 — $\alpha\text{-Ag}_2\text{HgI}_4$; 8 — AgBr ;
 9 — AgCl ; 10 — $\text{ZrO}_2 + \text{CaO}$

ность характерна и для $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$, 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 -глинозема носит двумерный характер (анизотропия проводимости).

В разупорядоченных кристаллах проводящие катионы не локализованы в определенных местах решетки, а непрерывно кочат 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.

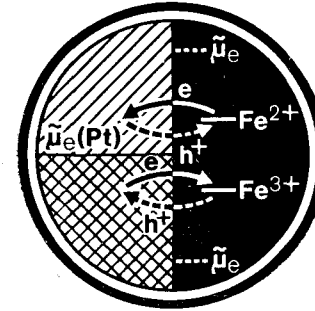
Участки резкого изменения проводимости твердых электролитов с переходом их в состояние ионных сверхпроводников (см. рис. V.6) можно рассматривать как следствие плавления катионной подрешетки. Часто, но не всегда, плавление катионной подрешетки сопровождается фазовым переходом. Например, для AgI на участке резкого изменения κ наблюдается переход от вюрцитной структуры $\beta\text{-AgI}$ к плотноупакованной объемно-центрированной кубической решетке $\alpha\text{-AgI}$. 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 для создания новых типов источников тока, электрохимических датчиков и преобразователей, сверхъемких конденсаторов и т. п.

2

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА

ГЛАВА VI. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

VI.1. Электрохимический потенциал и равновесие на границе электрод — раствор



Второй раздел книги рассматривает свойства электрохимических систем, содержащих заряженные межфазные границы. Такие системы чрезвычайно распространены в окружающем нас мире, они играют огромную роль в функционировании живых организмов. Поэтому необходимо научиться исследовать свойства границ раздела, познать их строение и, что особенно важно, закономерности переноса заряда через границы. И тогда открываются широкие возможности создания разнообразных экологически чистых технологических процессов, устройств с удивительными свойствами, средств автоматизации и контроля, рождаются новые способы изучения живой природы.

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 химического потенциала незаряженной частицы i равен

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

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 диффе-

ренциал которой равен

$$d\bar{G} = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i + F \sum_i z_i \varphi dN_i, \quad (VI.2)$$

где S — энтропия; V — объем системы; φ — электрический потенциал в той части системы, где находятся частицы сорта i ; z_i — зарядовое число 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

$$\mu_i^\alpha = \mu_i + z_i F \varphi^\alpha. \quad (VI.5)$$

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. VI.1, 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

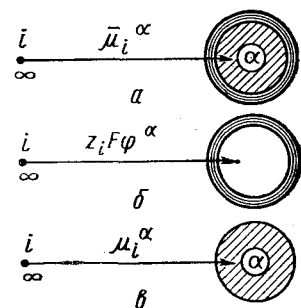


Рис. VI.1. Разложение электрохимического потенциала частицы i в фазе α на химическую и электрическую составляющие

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. VI.1, 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 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 пространственно разделенных зарядов на поверхности (рис. VI.1, 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 также обусловлена электрическими по своей природе силами, но только более сложными, нежели кулоновское взаимодействие заряда с заданным полем.

Экспериментально 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 :

$$\bar{\mu}_i^\beta - \bar{\mu}_i^\alpha = [\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha] + (\varphi^\beta - \varphi^\alpha) z_i F. \quad (IV.7)$$

Из соотношения (VI.7) следует принципиально важный вывод о том, что электрическую разность потенциалов можно измерить лишь между точками, которые находятся в одинаковых по хими-

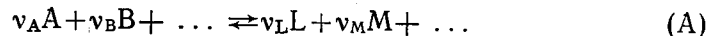
* Например, если фаза α является металлическим шариком с радиусом r и с общим зарядом q , то внешний потенциал согласно формуле (II.10) равен $\psi^\alpha = q / (4\pi\epsilon_0\epsilon_r r)$.

ческому составу фаз. 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

$$\Delta_{\alpha\beta}\varphi = \varphi^\beta - \varphi^\alpha, \quad (VI.8)$$

т. е. так называемый гальвани-потенциал.

Предположим, что на границе электрод—раствор в результате протекания процессов с участием заряженных и незаряженных частиц устанавливается равновесие



где A, B, L, M — различные компоненты реакции (в том числе и электроны); $\nu_A, \nu_B, \nu_L, \nu_M, \dots$ — соответствующие стехиометрические коэффициенты. Изменение электрохимической свободной энергии Гиббса для рассматриваемой системы можно записать в виде

$$d\bar{G} = -SdT + Vdp + \sum_i \bar{\mu}_i dN_i = -SdT + Vdp + \sum_i (\nu_i \bar{\mu}_i) d\xi, \quad (VI.9)$$

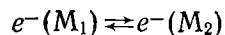
где $\xi = N_i / \nu_i$ — химическая переменная, т. е. масса реагирующего вещества, выраженная в грамм-эквивалентах. По аналогии с условием химического равновесия $(\partial G / \partial \xi)_{p,T} = 0$ получаем условие равновесия на границе электрод—раствор:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_i (\nu_i \bar{\mu}_i) = 0. \quad (VI.10)$$

В уравнении (VI.10) стехиометрические коэффициенты, соответствующие продуктам реакции (A), должны иметь положительный знак, а соответствующие реагирующим веществам — отрицательный. У электрохимических потенциалов заряженных частиц верхний индекс указывает 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

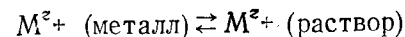
$$\bar{\mu}_e^{M_1} = \bar{\mu}_e^{M_2}$$

или $\bar{\mu}_e^{M_1} - F\varphi^{M_1} = \bar{\mu}_e^{M_2} - F\varphi^{M_2}$, откуда для гальвани-потенциала на границе металл—металл получаем выражение

$$\Delta_{M_1 M_2}^M \varphi = \varphi^{M_2} - \varphi^{M_1} = (\bar{\mu}_e^{M_2} - \bar{\mu}_e^{M_1}) / F. \quad (VI.11)$$

Таким образом, в условиях равновесия работа перенесения электрона из одного металла в другой равна нулю, но работа переноса единицы воображаемого заряда, т. е. $\Delta_{M_1 M_2}^M \varphi$, отлична от нуля, поскольку химические потенциалы электрона в различных металлах неодинаковы.

2. Граница металла M 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 $\bar{\mu}_M^{z+} = \bar{\mu}_M^{z+}$ или

$$\bar{\mu}_M^{z+} + z_+ F \varphi^M = \bar{\mu}_M^{z+} + z_+ F \varphi^D,$$

так что гальвани-потенциал на границе металл—раствор соответствующей соли имеет вид

$$\Delta_D^M \varphi = \varphi^M - \varphi^D = (\bar{\mu}_M^{z+} - \bar{\mu}_M^{z+}) / (z_+ F). \quad (VI.12)$$

Поскольку $\bar{\mu}_M^{z+} = \bar{\mu}_{M^{z+}}^{0(D)} + RT \ln a_{M^{z+}}$, а $\bar{\mu}_M^{z+} = \text{const}$, уравнение (VI.12) можно переписать в виде

$$\Delta_D^M \varphi = \text{const} + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{M^{z+}}. \quad (VI.13)$$

Уравнение аналогичного типа, в которое 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 рассмотренного электрохимического равновесия работа перенесения иона M^{z+} из металла в раствор или обратно равна нулю. Гальвани-потенциал $\Delta_D^M \varphi$ зависит от концентрации потенциалопределяющих ионов M^{z+} и также может быть сведен к нулю. Однако невозможность измерить гальвани-потенциал не позволяет установить, при какой именно концентрации ионов M^{z+} $\Delta_D^M \varphi = 0$.

VI.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. VI.2,а). Обычно это достигается простым подключением к металлам M_1 и M_2 медных проводов (рис. VI.2,б). Полную эквивалентность электрохимических цепей (рис. VI.2,а и б) легко доказать, рассматривая в качестве переходной третью цепь (рис. VI.2,в). Включение между двумя металлическими проводниками третьего металлического проводника, согласно закону Вольты, не изменяет разности потенциалов на концах цепи*. Поэтому цепи на рис. VI.2,б и в эквивалентны. Но цепь на рис. VI.2,в одновременно эквивалентна и цепи на рис. VI.2,а, так как отличается от нее двумя гальвани-потенциалами $\Delta_{M_1}^{Cu} \varphi$, которые компенсируют друг друга. Следовательно, эквивалентны также цепи на рис. VI.2,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.

В качестве примера рассмотрим электрохимическую цепь, приведенную на рис. VI.3. Электролитом в ней служит водный раствор соляной кислоты. Один из электродов представляет собой пластинку из платины, на которую электроосаждением нанесена

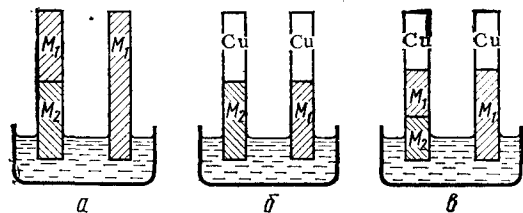


Рис. VI.2. Эквивалентные правильно разомкнутые электрохимические цепи

* Закон Вольты легко доказать, рассматривая электронные равновесия на границах двух металлов и используя формулу (VI.11). Так, например, на рис. VI.2,б

$$\Delta_{M_2}^{Cu} \varphi = \frac{\mu_e^{Cu} - \mu_e^{M_2}}{F},$$

а на рис. VI.2, в

$$\Delta_{M_2}^{M_1} \varphi + \Delta_{M_1}^{Cu} \varphi = \frac{\mu_e^{M_1} - \mu_e^{M_2}}{F} + \frac{\mu_e^{Cu} - \mu_e^{M_1}}{F} = \frac{\mu_e^{Cu} - \mu_e^{M_2}}{F}.$$

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 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

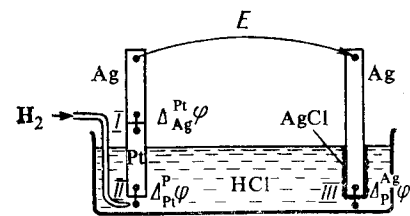


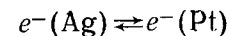
Рис. VI.3. Скачки потенциала в правильно разомкнутой электрохимической цепи



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:

$$E = \Delta_{Ag}^{Pt} \varphi + \Delta_{Pt}^P \varphi + \Delta_P^{Ag} \varphi. \quad (VI.14)$$

Выражения для этих гальвани-потенциалов можно найти, рассматривая равновесия на каждой из фазовых границ. На границе I, где контактируют серебро и платина, устанавливается равновесие



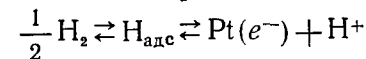
условием которого является $\bar{\mu}_e^{Ag} = \bar{\mu}_e^{Pt}$, т. е.

$$\mu_e^{Ag} - F\varphi^{Ag} = \mu_e^{Pt} - F\varphi^{Pt}.$$

Следовательно,

$$\Delta_{Ag}^{Pt} \varphi = \varphi^{Pt} - \varphi^{Ag} = \frac{\mu_e^{Pt} - \mu_e^{Ag}}{F}. \quad (VI.15)$$

На границе II устанавливается равновесие



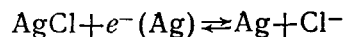
условие которого можно записать в виде

$$\frac{1}{2} \mu_{H_2} = \bar{\mu}_e^{Pt} + \mu_{H^+} \quad \text{или} \quad \frac{1}{2} \mu_{H_2} = \mu_e^{Pt} - F\varphi^{Pt} + \mu_{H^+} + F\varphi^P.$$

Следовательно,

$$\Delta_{Pt}^P \varphi = \varphi^P - \varphi^{Pt} = \frac{1}{F} \left(\frac{1}{2} \mu_{H_2} - \mu_{H^+} - \mu_e^{Pt} \right). \quad (VI.16)$$

Наконец, на границе III существует равновесие



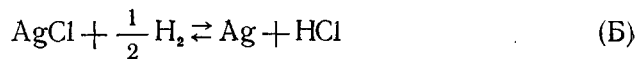
с условием $\mu_{\text{AgCl}} + \mu_e^{\text{Ag}} = \mu_{\text{Ag}} + \mu_{\text{Cl}^-}^{\text{p}}$, т. е. $\mu_{\text{AgCl}} + \mu_e^{\text{Ag}} - F\varphi^{\text{Ag}} = \mu_{\text{Ag}} + \mu_{\text{Cl}^-}^{\text{p}} - F\varphi^{\text{p}}$. А потому

$$\Delta_p^{\text{Ag}} \varphi = \varphi^{\text{Ag}} - \varphi^{\text{p}} = \frac{1}{F} (\mu_{\text{AgCl}} - \mu_{\text{Ag}} - \mu_{\text{Cl}^-}^{\text{p}}). \quad (\text{VI.17})$$

После подстановки выражений (VI.15)–(VI.17) в уравнение (VI.14) получаем

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{F} \left[\frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{AgCl}} - \mu_{\text{Ag}} - (\mu_{\text{H}^+}^{\text{p}} + \mu_{\text{Cl}^-}^{\text{p}}) \right] = \\ &= \frac{1}{F} \left(\frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{AgCl}} - \mu_{\text{Ag}} - \mu_{\text{HCl}} \right). \end{aligned} \quad (\text{VI.18})$$

Поскольку изменение свободной энергии Гиббса для химической реакции



равно $\Delta G = \mu_{\text{Ag}} + \mu_{\text{HCl}} - \mu_{\text{AgCl}} - \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}$, 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 , т. е. разность потенциалов на концах равновесной электрохимической цепи, называется ее электродвижущей силой (ЭДС). Если же на отдельных фазовых границах (хотя бы на одной) равновесие не устанавливается, то разность потенциалов на концах цепи не равна ЭДС 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 ΔG различных химических реакций. Часто электрохимический метод определения изобарного потенциала имеет существенные преимущества перед термодимическим методом.

При измерениях ЭДС нельзя пользоваться обычным низкоомным вольтметром, поскольку его включение в цепь нарушает рав-

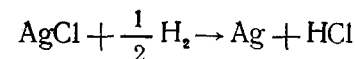
новесие из-за протекания значительно-го тока. Поэтому для измерения ЭДС применяют компенсационный метод, при котором разность потенциалов на концах цепи компенсируется выверенной по эталону разностью потенциалов от внешнего источника тока.

Схема измерения разности потенциалов компенсационным методом приведена на рис. VI.4. Вначале при помощи ключа K к компенсационной схеме подключают эталон с точно известной разностью потенциалов $E_{\text{эт}}$. Меняя положение контакта на реохорде P , добиваются компенсации $E_{\text{эт}}$ разности потенциалов от делителя напряжения: при этом стрелка чувствительного гальванометра Γ не должна отклоняться от нулевого положения.

Записав положение контакта на реохорде $l_{\text{эт}}$, при помощи ключа K переключают цепь на измерение исследуемой разности потенциалов E_x и вновь перемещением контакта на реохорде P добиваются компенсации E_x равно l_x , то $E_x = E_{\text{эт}} l_x / l_{\text{эт}}$.

Другой метод определения ЭДС 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 ЭДС устанавливается по значению потенциала правого электрода относительно левого. Так, например, в рассмотренной цепи (см. рис. VI.3) справа находится серебряный электрод, потенциал которого положительнее потенциала серебряной проволоки, соединенной с платиновым электродом; поэтому $E > 0$. Положительному значению ЭДС 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 ЭДС оказалась бы отрицательной. Но величина ΔG в таких условиях соответ-

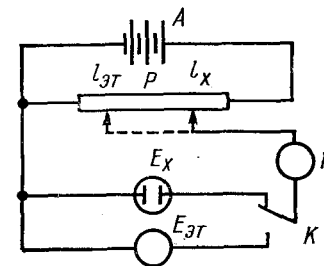
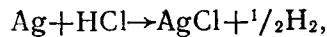


Рис. VI.4. Схема измерения потенциала компенсационным методом:

A — аккумулятор; P — потенциометр; Γ — гальванометр; K — переключатель; $E_{\text{эт}}$ — эталонный гальванический элемент (элемент Вестона); E_x — элемент с неизвестной разностью потенциалов

вовала бы реакции



которая самопроизвольно не идет, т. е. имеет $\Delta G > 0$.

Рассмотрим зависимость ЭДС от активностей отдельных компонентов на примере системы, приведенной на рис. VI.3. 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 $1,01 \cdot 10^5$ Па (1 атм), $\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}_2}^0 = \text{const}$. С другой стороны, для ионов водорода и хлора

$$\mu_{\text{H}^+} = \mu_{\text{H}^+}^0 + RT \ln a_{\text{H}^+} \text{ и } \mu_{\text{Cl}^-} = \mu_{\text{Cl}^-}^0 + RT \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

Следовательно, уравнение (VI.18) для ЭДС 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 (Б); $E^0 = -\Delta G^0/F$ — стандартная ЭДС цепи. Уравнение (VI.20) — уравнение Нернста для ЭДС электрохимической цепи. Распространяя уравнение (VI.20) на любые химические реакции, которые осуществляются в электрохимической системе при прохождении через нее n электронов, получаем

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln (\prod a_i^{\nu_i}) = E^0 - \frac{RT}{nF} \sum \nu_i \ln a_i, \quad (\text{VI.21})$$

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, находящимся при постоянном давлении, уравнение Гиббса — Гельмгольца*

$$\Delta G = \Delta H + Td(\Delta G)/dT, \quad (\text{VI.23})$$

где ΔH — изменение энтальпии в ходе химической реакции. Пусть химическая реакция является итогом электродных процессов

* Для простоты записи индекс у производных, указывающий на постоянное давление, опущен.

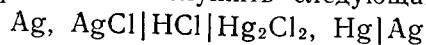
в электрохимической цепи и соответствует прохождению через цепь n электронов. Разделив все члены уравнения (VI.23) на nF и поменяв знаки, получаем с учетом формулы (VI.19)

$$E = - \frac{\Delta H}{nF} + T \frac{dE}{dT}. \quad (\text{VI.24})$$

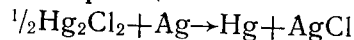
Так как $d(\Delta G)/dT = -\Delta S$, то $dE/dT = \Delta S/nF$. Таким образом, температурный коэффициент ЭДС характеризует изменение энтропии ΔS в ходе соответствующей химической реакции, а величина $nFT(dE/dT) = T\Delta S$ определяет тепловой эффект при обратимом протекании химической реакции в электрохимической системе. С другой стороны, ΔH характеризует тепловой эффект химической реакции при ее необратимом протекании в условиях постоянного давления.

Будем рассматривать только самопроизвольно протекающие химические реакции, для которых $E > 0$. Электрохимические цепи такого вида называют 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 теплоты. 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 теплота в количестве $nFT|dE/dT|$. 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 теплоты 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 выделяющуюся теплоту 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, от-

вещающие таким необычным условиям, действительно можно реализовать. Примером может служить следующая цепь:



в которой осуществляется реакция



ЭДС этой цепи при 25°C $E = 0,0465$ В, а $dE/dT = 3,39 \times 10^{-4}$ В/град. Используя уравнение (VI.24), находим изменение энтальпии

$$\Delta H = \left(T \frac{dE}{dT} - E \right) nF = (298 \cdot 3,39 \cdot 10^{-4} - 0,0465) 9,65 \cdot 10^4 \approx \approx 5,3 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} = 5,3 \text{ кДж/моль.}$$

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, ЭДС дает изменение свободной энергии Гиббса, а ее стандартное значение E° связано с константой равновесия химической реакции K_p :

$$E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K_p. \quad (\text{VI.25})$$

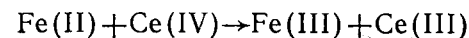
Величина K_p характеризует полноту протекания химической реакции. Далее, по температурному коэффициенту ЭДС можно рассчитать изменение энтропии в ходе химической реакции

$$\Delta S = nF \frac{dE}{dT}, \quad (\text{VI.26})$$

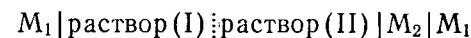
а по совокупности данных E и dE/dT при помощи уравнения (VI.24) определить изменение энтальпии ΔH . Уравнение (VI.26) применимо к так называемым изотермическим ячейкам, когда оба электрода гальванического элемента находятся при одинаковой температуре. Электрохимический метод широко применяется при исследовании термодинамических свойств различных химических процессов, на основе которых можно построить равновесные электрохимические цепи. К достоинствам метода ЭДС 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 удается. Так,

например, при реализации электрохимического механизма реакции



неизбежна граница между растворами, содержащими Fe(II) и Ce(IV) (см. рис. В.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 гальваническим 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:

$$\Delta \varphi_{\text{дифф}} = - \frac{RT}{F} \int \sum_I \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i, \quad (\text{VI.27})$$

где a_i — активность отдельного i -го иона; t_i — число переноса этого иона; z_i — зарядовое число 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, $\Delta \varphi_{\text{дифф}}$ 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 однозарядных ионов не зависят от концентрации и что на границе двух растворов имеется тонкий переходный слой, за пределами которого составы растворов остаются постоянными. Распределение концентрации ионов в переходном слое Планк не задавал и для расчета $\Delta \varphi_{\text{дифф}}$ получил следующее трансцендентное уравнение:

$$\frac{\xi \Sigma \lambda_+^0 c_+'' - \Sigma \lambda_+^0 c_+'}{\Sigma \lambda_-^0 c_-'' - \xi \Sigma \lambda_-^0 c_-'} = \frac{\ln(\Sigma c_i'' / \xi \Sigma c_i') (\xi \Sigma c_i'' - \Sigma c_i')}{\ln(\xi \Sigma c_i'' / \Sigma c_i') (\Sigma c_i'' - \xi \Sigma c_i')}, \quad (\text{VI.28})$$

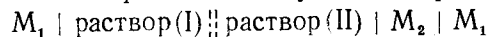
где $\xi = \exp(F \Delta \varphi_{\text{дифф}} / RT)$; λ_i^0 — предельная электропроводность i -го иона; c_i — концентрация раствора I; c_i'' — концентрация раствора II. Поскольку в отсутствие ЭВМ решение уравнения (VI.28)

было затруднительно, значительно большее распространение получила формула Гендерсона

$$\Delta\varphi_{\text{дифф}} = -\frac{RT}{F} \frac{\sum(\lambda_i^0/z_i)(c_i'' - c_i')}{\sum\lambda_i^0(c_i'' - c_i')} \ln \frac{\sum\lambda_i^0 c_i'}{\sum\lambda_i^0 c_i''}, \quad (\text{VI.29})$$

которая выводится 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 ЭДС, которая используется для расчета ΔG химической реакции. Введение поправок на диффузионный потенциал по формулам (VI.28), (VI.29), 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.29) $\Delta\varphi_{\text{дифф}}$ 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.29), 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.29) 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.

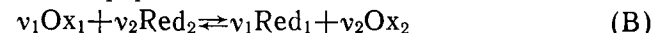
Для электрохимических цепей с переносом уравнение Нернста (VI.21) обычно не приводится к виду, содержащему средние ак-

* В действительности ΔE равно алгебраической сумме трех диффузионных потенциалов $\Delta I^{\text{II}} \varphi - (\Delta I^{\text{KCl}} \varphi + \Delta \text{KCl}^{\text{II}} \varphi)$, но предполагается, что $\Delta I^{\text{KCl}} \varphi + \Delta \text{KCl}^{\text{II}} \varphi \approx 0$.

тивности 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.

VI.3. Окислительно-восстановительные полуреакции и понятие электродного потенциала

Химическую реакцию, сопровождающуюся переходом электронов между молекулами двух участвующих в реакции веществ, можно записать в общей форме:



где Ox — окисленная форма; Red — восстановленная форма. Если реакцию (B) удастся осуществить в электрохимической системе, то она разбивается на два электродных процесса, или на две окислительно-восстановительные полуреакции:



При этом стехиометрические коэффициенты v_1 и v_2 в реакции (B) соответствуют условию

$$n_1 v_1 = n_2 v_2 = n,$$

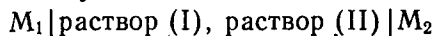
где n — число электронов, которое должно пройти через электрохимическую цепь, чтобы в ней осуществилось однократное протекание суммарной реакции (B). Практически n определяется как наименьшее общее кратное чисел n_1 и n_2 . Умножая уравнение процесса (Г) на v_1 , а уравнение процесса (Д) — на v_2 и вычитая одно из другого, получим реакцию (B).

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 (Г) и (Д) в такой же степени, как ЭДС электрохимической цепи характеризует суммарную реакцию (B). При этом предполагается, что разность этих электродных потенциалов должна дать ЭДС суммарной химической реакции.

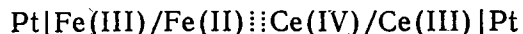
* Исключение составляют цепи, имеющие границу двух растворов одного и того же бинарного электролита, но различной концентрации, если различие в концентрации этих двух растворов не очень значительно.

** Комбинация N электродных процессов дает $N(N-1)/2$ химических реакций.

В. Нернст предполагал, что на границе двух металлов не возникает разность потенциалов (т. е. $\Delta_{M_1}^M \varphi = 0$), а потому ЭДС цепи складывается из двух скачков потенциала на границах

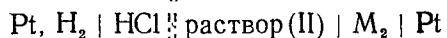
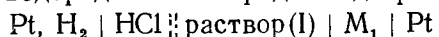


Исходя из этих представлений, В. Оствальд предложил рассматривать скачки потенциала на границе металл—раствор (т. е. фактически гальвани-потенциалы $\Delta_p^M \varphi$) в качестве абсолютных электродных потенциалов. Ошибочность такого решения проблемы электродного потенциала состояла в том, что на самом деле электрохимическая цепь, построенная из двух различных металлов, содержит три, а не два гальвани-потенциала, поскольку $\Delta_{M_1}^M \varphi \neq 0$. Следовательно, ЭДС таких цепей нельзя получить из разности двух гальвани-потенциалов $\Delta_p^M \varphi$. Даже для ограниченно-ного числа цепей типа

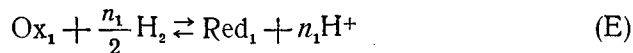


в которых электроды имеют одинаковый химический состав, теория абсолютных электродных потенциалов оказалась практически неприемлемой из-за невозможности экспериментального измерения отдельного гальвани-потенциала.

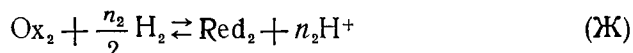
В настоящее время электродным потенциалом называют ЭДС электрохимической цепи, построенной из стандартного водородного электрода и электрода окислительно-восстановительной полуреакции. В стандартном водородном электроде (с. в. э.) платинированный платиновый электрод в растворе кислоты с единичной активностью (фактически используют растворы с $a_{\pm} = 1$, хотя теоретически следовало бы использовать растворы с $a_{H^+} = 1$) омывается током водорода, давление которого равно $1,01 \times 10^5$ Па (1 атм). 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:



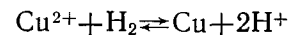
Предположим, что на границах раздела раствор (I)/ M_1 и раствор (II)/ M_2 в этих цепях осуществляются электродные процессы соответственно (Г) и (Д). Электродные потенциалы E_1 и E_2 соответствуют, однако, не этим процессам, а полным химическим реакциям



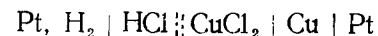
и



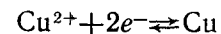
Однако если умножить уравнение (E) на v_2 , а уравнение (Ж) на v_1 и вычесть вторую строку из первой, то с учетом соотношения $n_1 v_1 = n_2 v_2$ получим химическую реакцию (B). Иначе говоря, комбинация различных реакций типа (E) и (Ж), как и комбинация различных электродных процессов типа (Г) и (Д), позволяет получить самые разнообразные химические реакции. Поэтому при записи реакций, соответствующих электродным потенциалам, обычно для сокращения пишут электродные процессы типа (Г) и (Д) или даже еще более кратко Ox/Red. Например, вместо реакции



отвечающей ЭДС 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 (E) и (Ж) при их самопроизвольном протекании. Так, если происходит самопроизвольное восстановление вещества Ox газообразным 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 складывается из трех гальвани-потенциалов. Например,

$$E_1 = \Delta_{Pt}^{HCl} \varphi + \Delta_{p(I)}^{M_1} \varphi + \Delta_{M_1}^{Pt} \varphi \quad (VI.30a)$$

и

$$E_2 = \Delta_{Pt}^{HCl} \varphi + \Delta_{p(II)}^{M_2} \varphi + \Delta_{M_2}^{Pt} \varphi \quad (VI.30б)$$

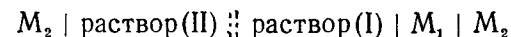
В согласии с уравнением (VI.11)

$$\Delta_{M_1}^{Pt} \varphi = \mu_e^{Pt}/F - \mu_e^{M_1}/F \quad \text{и} \quad \Delta_{M_2}^{Pt} \varphi = \mu_e^{Pt}/F - \mu_e^{M_2}/F.$$

Вычитание (VI.30б) из (VI.30a) 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 ЭДС цепи

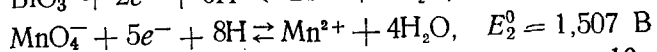
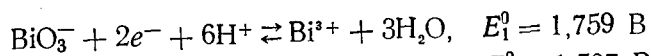


в которой совершается суммарная химическая реакция (В). Если оказывается, что $E=(E_1-E_2)>0$, то реакция (В) самопроизвольно протекает слева направо, а если $E<0$, то справа налево. Количественно величина $E=E_1-E_2$ характеризует изменение свободной энергии Гиббса для реакции (В).

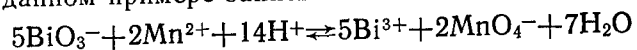
Система относительных электродных потенциалов, построенная с использованием произвольно выбранного электрода сравнения (практически с. в. э.), позволяет решить проблему электродного потенциала. Относительный характер принятых электродных потенциалов можно показать, если прибавить к значениям всех электродных потенциалов какое-либо постоянное число А, 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 ЭДС суммарной химической реакции.

Величины электродных потенциалов зависят от концентрации всех компонентов, участвующих в окислительно-восстановительной полуреакции. Зависимость эта выражается уравнением Нернста (VI.21). Стандартная ЭДС цепи $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{HA} || \text{MA} | \text{M} | \text{Pt}$ 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.

Значения стандартных электродных потенциалов ряда окислительно-восстановительных полуреакций при 25°C представлены в табл. VI.1*. 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 $\nu_1=10/n_1=5$ и $\nu_2=10/n_2=2$. Суммарная химическая реакция типа (В) в данном примере записывается в виде



* Значительно более полная таблица стандартных потенциалов (для 674 электродных процессов) приведена в «Справочнике химика», т. III. М., Химия, 1964. При помощи ее можно рассчитать ЭДС для $674 \cdot 673/2 = 226\,801$ электрохимической реакции.

Таблица VI.1. Стандартные электродные потенциалы для некоторых электродных реакций в водной среде при 25°C

Электродная реакция	$E^0, \text{В}$	Электродная реакция	$E^0, \text{В}$
$\frac{3}{2}\text{N}_2 + e^- = \text{N}_3^-$	-3,09	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	0,337
$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3,045	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- =$ $= \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,36
$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2,925	$\text{C}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$	0,401
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- = \text{Ba}$	-2,90	$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$	0,521
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2,87	$\text{I}_2(\text{т}) + 2e^- = 2\text{I}^-$	0,536
$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2,714	$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2,363	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$	0,789
$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1,66	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	0,799
$\text{Ti}^{2+} + 2e^- = \text{Ti}$	-1,63	$\text{Br}_2(\text{ж}) + 2e^- = 2\text{Br}^-$	1,065
$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- =$ $= \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,216	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	-1,18	$\text{Cl}_2(\text{г}) + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	1,360
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,763	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- =$ $= \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,449
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,44	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- =$ $= \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,507
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0,403	$\text{Ce}^{4+} + e^- = \text{Ce}^{3+}$	1,61
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- =$ $= 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0,358	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ +$ $+ 2e^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,685
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0,250	$\text{BiO}_3^- + 2e^- + 6\text{H}^+ =$ $= \text{Bi}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,759
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0,126	$\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$	2,87
$\text{H}^+ + e^- = \frac{1}{2}\text{H}_2$	0,000		
$\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$	0,153		
$\text{AgCl} + e^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,222		

Поскольку $E_1^0 - E_2^0 = 0,252\text{В} > 0$, то при активностях всех компонентов, равных единице, реакция должна идти слева направо. Равновесие должно наступить, когда выравниются потенциалы E_1 и E_2 , т. е. при

$$1,759 + \frac{RT}{10F} \ln \left(\frac{a_{\text{BiO}_3^-}^5 a_{\text{H}^+}^{30}}{a_{\text{Bi}^{3+}}^5} \right) = 1,507 + \frac{RT}{10F} \ln \left(\frac{a_{\text{MnO}_4^-}^2 a_{\text{H}^+}^{16}}{a_{\text{Mn}^{2+}}^2} \right),$$

откуда

$$\lg \left(\frac{a_{\text{MnO}_4^-}^2 a_{\text{Bi}^{3+}}^5}{a_{\text{Mn}^{2+}}^2 a_{\text{BiO}_3^-}^5 a_{\text{H}^+}^{14}} \right) = \lg K_p = \frac{0,252 \cdot 10}{0,059} \approx 42,6.$$

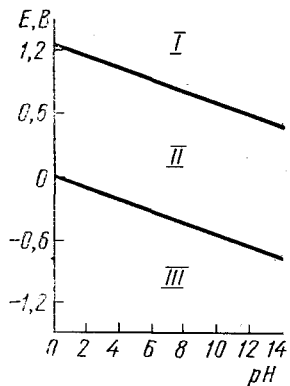


Рис. VI.5. Диаграмма областей электрохимической устойчивости воды:

I — область разложения H_2O с выделением O_2 ; II — область термодинамической устойчивости H_2O ; III — область разложения H_2O с выделением H_2

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 неустойчивыми в водных растворах, разлагая воду с выделением водорода или кислорода (рис. VI.5). 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.

VI.4. Классификация электродов

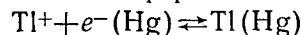
Классификация электродов проводится по химической природе веществ Ox и Red, участвующих в электродном процессе. Электродом 1-го рода называют систему, в которой восстановленной формой является металл электрода, а окисленной формой — простые или комплексные ионы этого же металла. Примером может служить система $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$, для которой

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}}.$$

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 $2Te + 2e^- \rightleftharpoons Te_2^{2-}$, для которого

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{Te_2^{2-}}.$$

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

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Tl^+}}{a_{Tl}},$$

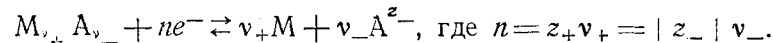
где a_{Tl} — активность таллия в амальгаме.

Обобщая рассмотренные примеры, получаем общую формулу для потенциала электрода 1-го рода:

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i}{a_M}, \quad (VI.32)$$

где a_i — активность потенциалопределяющих ионов в растворе, z_i — зарядовое число 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 $M_{\nu_+} A_{\nu_-}$, а восстановленная форма представлена металлом M и анионом A^{z-} . Потенциал электрода 2-го рода определяется активностью ионов соответствующего металла $a_{M^{z+}}$, которую можно выразить через произведение растворимости соли

L_s и активность аниона $a_{A^{z-}}$: $a_{M^{z+}} = \sqrt[\nu_+]{L_s / a_{A^{z-}}^{\nu_-}}$. Таким образом,

уравнение Нернста для электродов 2-го рода принимает вид

$$\begin{aligned} E &= E^0' + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{M^{z+}} = E^0' + \frac{RT}{z_+ \nu_+ F} \ln L_s - \frac{\nu_- RT}{z_+ \nu_+ F} \ln a_{A^{z-}} = \\ &= E^0' + \frac{RT}{nF} \ln L_s - \frac{RT}{|z_-| F} \ln a_{A^{z-}} = E^0 - \frac{RT}{|z_-| F} \ln a_{A^{z-}}, \quad (VI.33) \end{aligned}$$

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: $AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-};$$

каломельный электрод (рис. VI.6): $Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-};$$

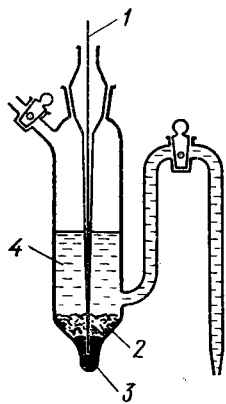
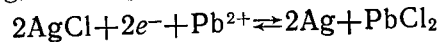


Рис. VI.6. Схема каломельного электрода:
1 — металлический контакт; 2 — слой Hg₂Cl₂; 3 — ртуть; 4 — раствор

ртутно-оксидный электрод: Hg₂O + 2e⁻ + H₂O ⇌ 2Hg + 2OH⁻

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-}$$

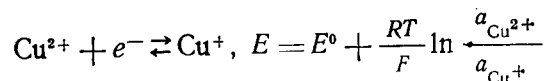
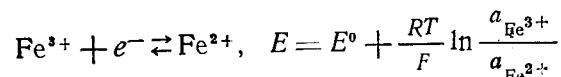
Теоретический интерес представляют так называемые электроды 3-го рода, где металл находится в контакте с двумя труднорастворимыми солями. В качестве примера электрода 3-го рода рассмотрим систему Pb²⁺|PbCl₂, AgCl, Ag, в которой идет электродный процесс:



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 активность ионов Cl⁻ — произведением растворимости L_{PbCl_2} и активностью ионов Pb²⁺. Таким образом:

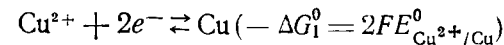
$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln L_{\text{AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} = \\ &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln L_{\text{AgCl}} - \frac{RT}{2F} \ln L_{\text{PbCl}_2} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Pb}^{2+}} = \\ &= E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Pb}^{2+}}. \end{aligned}$$

Во всех системах, отвечающих электродам 1, 2 и 3-го рода, одним из компонентов восстановленной формы служит металл электрода. Если же инертный металл электрода не участвует в полуреакциях типа (Г) и (Д) и является лишь передатчиком электронов между веществами Ox и Red, то такие системы называют окислительно-восстановительными электродами или редокс-системами. Это название широко распространено, хотя и не совсем удачно, поскольку на любом обратимом электроде идет окислительно-восстановительная полуреакция типа (Г) и (Д). В качестве примера окислительно-восстановительных электродов можно привести следующие наиболее простые системы:

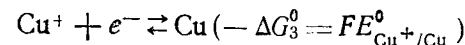
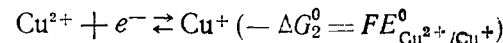


с платиновым электродом в качестве инертного переносчика электронов между Ox и Red.

Стандартные потенциалы простых окислительно-восстановительных электродов связаны со стандартными потенциалами электродов 1-го рода правилом Лютера. Поясним эту связь на примере медного электрода и ионов Cu²⁺ и Cu⁺. Восстановление до металлической меди можно провести сразу:



и в две последовательные стадии:



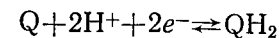
В равновесных условиях $\Delta G_1^0 = \Delta G_2^0 + \Delta G_3^0$, а потому

$$2E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0$$

Стандартные потенциалы (см. табл. VI.1) 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 Fe³⁺ и Fe²⁺

$$3E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 2E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0$$

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; QH₂ — гидрохинон. При растворении хингидрона образуется эквимолекулярная смесь хинона и гидрохинона, а потому $a_{\text{Q}} \approx a_{\text{QH}_2}$ и уравнение Нернста для хингидронного электрода принимает вид

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Q}} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{QH}_2}} \approx E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = E^0 - 0,059 \text{ pH}$$

Линейная зависимость между E и pH позволяет рассчитывать pH раствора по измеренному потенциалу хингидронного электрода.

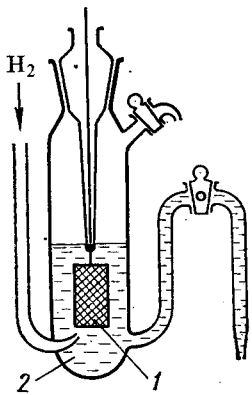
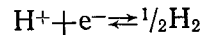
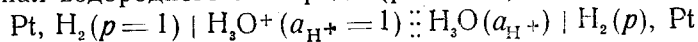


Рис. VI.7. Схема водородного электрода:
1 — пластинка из платинированной платины; 2 — раствор кислоты

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 электродной реакции. 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:



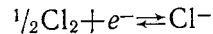
Потенциал водородного электрода (рис. VI.7) — это ЭДС цепи:



Если в правой части цепи положить $a_{\text{H}^+}=1$ и $p_{\text{H}_2}=1$, то цепь окажется полностью симметричной и ее ЭДС должна равняться нулю. Следовательно,

$$E = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} - \frac{RT}{2F} \ln p_{\text{H}_2}.$$

Примером газового электрода, обратимого по аниону, может служить хлорный электрод. На поверхности хлорного электрода устанавливается равновесие



а уравнение Нернста для его потенциала принимает вид

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln p_{\text{Cl}_2} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

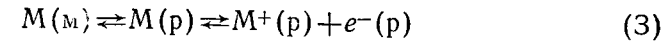
VI.5. Концепция электронного равновесия на границе металл — раствор

Различные типы электродов можно объединить, если ввести концепцию электронного равновесия на границе металл — раствор, согласно которой каждому равновесному потенциалу соответствует вполне определенная активность электронов в растворе (a_e):

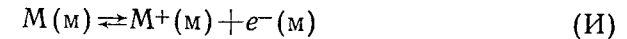
$$E_e = E_e^0 - \frac{RT}{F} \ln a_e, \quad (\text{VI.34})$$

где E_e^0 — стандартный потенциал, отвечающий единичной активности сольватированных электронов. Концепция электронного равновесия была впервые сформулирована в начале XX в. и детально развита в работах А. Н. Фрумкина, Б. Б. Дамаскина, С. Трасатти.

Представим, что при контакте раствора с металлом М последний частично растворяется и возникает равновесие



где $\text{M}(p)$ — атом металла в растворе; $\text{M}^+(p)$ и $e^-(p)$ — сольватированные ионы и электроны. Существуют также равновесия между ионами и электронами в металле:



и между ионами M^+ в металле и растворе:



Условия равновесия (3) — (К) соответственно записываются в виде

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_M^m &= \bar{\mu}_M^p + \bar{\mu}_e^p; \\ \bar{\mu}_M^m &= \bar{\mu}_M^+ + \bar{\mu}_e^m \quad \text{и} \quad \bar{\mu}_M^+ = \bar{\mu}_M^p, \end{aligned}$$

откуда непосредственно следует, что

$$\bar{\mu}_e^m = \bar{\mu}_e^p.$$

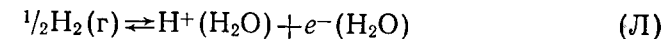
Следовательно,

$$\mu_e^m - F\varphi^m = \mu_e^p - F\varphi^p \quad \text{и}$$

$$\Delta_p^m \varphi = \varphi^m - \varphi^p = (\mu_e^m - \mu_e^p)/F = \text{const} - \frac{RT}{F} \ln a_e.$$

Это уравнение, записанное в относительной водородной шкале потенциалов, принимает вид формулы (IV.34).

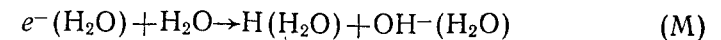
В водных растворах величина E_e^0 соответствует изменению стандартной свободной энергии Гиббса для реакции



Величину $\Delta G_{\text{Л}}^0$ для реакции (Л) можно рассчитать по формуле

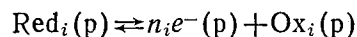
$$\Delta G_{\text{Л}}^0 = \frac{1}{2}\Delta G_{\text{дис}}^0 \text{H}_2 + \mu_{\text{H}^+}^0 \text{H}_2\text{O} - \Delta G_{\text{М}}^0, \quad (\text{VI.35})$$

где $\Delta G_{\text{дис}}^0 \text{H}_2$ — стандартная свободная энергия диссоциации H_2 в газовой фазе; $\mu_{\text{H}^+}^0 \text{H}_2\text{O}$ — стандартная свободная энергия гидратации атома водорода; $\Delta G_{\text{М}}^0$ — стандартная свободная энергия реакции



Расчет с использованием формул (VI.19) и (VI.35) дает $E = -2,87 \text{ В}$.

В рамках концепции электронного равновесия металл рассматривается как труднорастворимая «соль», состоящая из ионов металла и электронов. Поэтому в отсутствие других редокс-систем концентрация (точнее активность) сольватированных электронов в устойчивом растворителе определяется произведением растворимости этой «соли»: $L_M = a_{M^{z+}} a_e^{-z+}$, где $v_- = z_+$. Когда помимо основного равновесия (3) в растворе имеются другие редокс-системы



то все они вносят свой вклад в общую концентрацию сольватированных электронов. Если же при этом доля сольватированных электронов за счет растворимости самого металла оказывается незначительной, то данный металл ведет себя как инертный электрод и его потенциал определяется только дополнительной редокс-системой (окислительно-восстановительный электрод).

Рассмотрим с точки зрения электронного равновесия электродные потенциалы следующих систем: Cu^{2+}/Cu ; Cu^+/Cu и $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. Обозначив $L = a_{\text{Cu}^{2+}} a_e^2$ и $K = a_{\text{Cu}^{2+}} a_e / a_{\text{Cu}^+}$, запишем $a_{\text{Cu}^{2+}} = L/a_e^2$; $a_{\text{Cu}^+} = a_{\text{Cu}^{2+}} a_e / K = L/K a_e$ и $a_{\text{Cu}^{2+}}/a_{\text{Cu}^+} = K/a_e$. Следовательно, электродные потенциалы трех выбранных систем можно представить в виде

$$\begin{aligned} E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} = \\ &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln L - \frac{RT}{F} \ln a_e = E_e^0 - \frac{RT}{F} \ln a_e; \\ E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} &= E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cu}^+} = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 + \\ &+ \frac{RT}{F} \ln L - \frac{RT}{F} \ln K - \frac{RT}{F} \ln a_e = E_e^0 - \frac{RT}{F} \ln a_e; \\ E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^+}} = \\ &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln K - \frac{RT}{F} \ln a_e = E_e^0 - \frac{RT}{F} \ln a_e. \end{aligned}$$

Полученные соотношения дают возможность связать стандартные потенциалы отдельных электродов со стандартным потенциалом сольватированного электрона E_e^0 :

$$\begin{aligned} E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 &= E_e^0 - \frac{RT}{F} \ln L; \\ E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 &= E_e^0 - \frac{RT}{F} \ln L + \frac{RT}{F} \ln K; \end{aligned}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = E_e^0 - \frac{RT}{F} \ln K.$$

Легко убедиться, что

$$2E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 2E_e^0 - \frac{RT}{F} \ln L = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 + E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0,$$

т. е. выполняется правило Лютера.

Зная стандартные потенциалы (см. табл. VI.1), из полученных соотношений рассчитаем L и K :

$$\begin{aligned} L &= \exp \left[\frac{2F(E_e^0 - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0)}{RT} \right] = 4,10 \cdot 10^{-10^9}; \\ K &= \exp \left[\frac{F(E_e^0 - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0)}{RT} \right] = 8,23 \cdot 10^{-52}. \end{aligned}$$

Таким образом, в обычных условиях концентрация сольватированных электронов в водном растворе оказывается исчезающе малой. Однако при термодинамическом подходе это не имеет значения, так как рассматриваемую систему всегда можно представить бесконечно большой и предположить, что время установления равновесия ничем не ограничено.

Учет электронного равновесия позволяет ответить на вопрос о равновесном электродном потенциале на границе абсолютно чистого металла с абсолютно чистым устойчивым растворителем. В этих условиях из формулы Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$$

следует бессмысленный результат $E \rightarrow -\infty$, так как $a_{\text{Cu}^{2+}} = 0$. С другой стороны, в рамках концепции электронного равновесия $[M^{z+}][e^-]^{-z} = L$ и в силу электронейтральности $[e^-] = v_- [M^{z+}]$. На границе $\text{Cu} | \text{H}_2\text{O}$ в идеально чистых условиях согласно полученным выше данным находим: $[\text{Cu}^{2+}] = \sqrt[3]{L/4} = 4,68 \cdot 10^{-37}$ моль/л и $[e^-] = 2\sqrt[3]{L/4} = 9,36 \cdot 10^{-37}$ моль/л. Этим концентрациям ионов Cu^{2+} и гидратированных электронов отвечает равновесный потенциал $E_p^{(\text{Cu}|\text{H}_2\text{O})} = -0,738$ В, который можно рассчитать также по формуле

$$E_p^{(\text{Cu}|\text{H}_2\text{O})} = (2E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + E_e^0)/3 - (RT/6F) \ln 4.$$

В реальных системах и в растворе, и в металле всегда присутствуют различные электрохимически активные загрязнения, концентрация которых во много раз превышает теоретически рассчитанные значения $[e^-]$ и $[\text{Cu}^{2+}]$. Именно за счет таких загрязнений образуется редокс-система, навязывающая свой потенциал электроду, погруженному в «чистый» растворитель. Таким обра-

зом, концепция электронного равновесия имеет не столько практическое, сколько методологическое значение. Вместе с тем в таких растворителях, как жидкий аммиак и гексаметилфосфортриамид, сольватированные электроны вполне устойчивы, так что их концентрация может быть достаточно высокой и реально определять электродные равновесия.

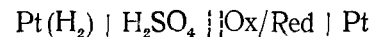
Если в правильно разомкнутой электрохимической цепи (см. рис. VI.2,а) на всех трех фазовых границах M_1-M_2 , M_2 —раствор и раствор— M_1 имеет место электронное равновесие, определяемое равенством электрохимических потенциалов электрона в этих фазах, то на первый взгляд кажется непонятным, за счет чего возникает ЭДС цепи, равная разности $\bar{\mu}_e$ в двух частях одного и того же металла M_1 . Анализ этой проблемы показывает, что электрохимические потенциалы электрона в двух областях одного и того же раствора: вблизи металла M_1 и вблизи металла M_2 — не одинаковы. В самом деле, выше было показано, что равновесная концентрация электронов в абсолютно чистой воде у поверхности медного электрода равна $9,36 \cdot 10^{-37}$ моль/л. Аналогичный расчет показывает, что в абсолютно чистой воде у поверхности цинкового электрода $[e^-] = 2,31 \cdot 10^{-24}$ моль/л. Следовательно, в воде между двумя электродами имеет место градиент концентрации гидратированных электронов. Как следует из уравнения (IV.34), градиент концентрации сольватированных электронов возникает в любом растворе, если только не равны друг другу электродные потенциалы двух металлов. Поэтому, строго говоря, разомкнутая электрохимическая цепь, ЭДС которой не равна нулю, не является равновесной даже при наличии равновесия на всех ее фазовых границах. Чтобы строго определить равновесную электрохимическую цепь, кроме условия электрохимического равновесия на каждой фазовой границе дополнительно указывают, что ЭДС цепи скомпенсирована разностью потенциалов от внешнего источника тока (см. с. 116). При подключении этой внешней разности потенциалов происходит компенсация электрическим полем градиента химического потенциала электронов в электролите, так что и в растворе при этом $\Delta \bar{\mu}_e^p = 0$. Отсюда следует, что ЭДС электрохимической цепи можно представить как разность величин $\bar{\mu}_e^p/F$ вблизи двух электродов и ввести определение отдельного электродного потенциала как реальной свободной энергии сольватации электрона (выраженной в эВ) при электронном равновесии электрода с раствором.

В обычных электрохимических цепях с водными растворами электролитов необратимыми процессами диффузии сольватированных электронов от одного электрода к другому можно пренебречь вследствие их исчезающе малых концентраций. Однако в устойчивом растворителе (жидкий аммиак, гексаметилфосфортриамид) у электрода из щелочного металла равновесная концен-

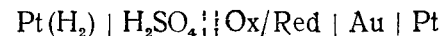
трация сольватированных электронов может оказаться настолько высокой, что процесс их диффузии в растворе к другому электроду вызовет существенный саморазряд гальванического элемента и ограничит возможности его практического использования. Аналогичная ситуация может возникнуть также в случае твердых или расплавленных электролитов.

Следует отметить, что неравновесность электрохимических цепей, связанная с различной концентрацией электроактивных частиц в растворе у двух электродов, возникает и при использовании электродов с труднорастворимыми солями или оксидами (электроды 2-го и 3-го рода). В самом деле (см. рис. VI.3), в цепи $Ag|Pt, H_2|HCl|AgCl, Ag$ концентрация ионов Cl^- у двух электродов, строго говоря, неодинакова: благодаря собственной растворимости $AgCl$ ($L_{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$ моль²/л²) она выше у правого электрода. При концентрации соляной кислоты $\geq 10^{-3}$ моль/л этим различием можно пренебречь. Однако, как показывает расчет, при $c_{HCl} = 10^{-4}$ моль/л концентрация ионов Cl^- у правого электрода приблизительно на 1% выше, чем у левого, а при $c_{HCl} = 2 \cdot 10^{-6}$ моль/л отношение $[Cl^-]$ у двух электродов составляет уже 5,5. Помимо неравновесного процесса диффузии ионов Cl^- это приводит к тому, что измеряемая разность потенциалов в последнем случае отличается от теоретического значения ЭДС [см. уравнение (VI.18)] на ~ -44 мВ. Указанные эффекты будут проявляться тем сильнее, чем больше значение L_s используемой труднорастворимой соли.

Концепция электронного равновесия на границе электрод—раствор позволяет понять, почему в согласии с выводами термодинамики равны ЭДС цепей с различными гальвани-потенциалами:



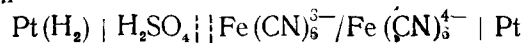
и



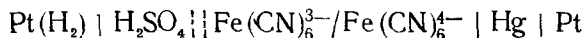
где Ox/Red — окислительно-восстановительная пара, компоненты которой химически не взаимодействуют с золотом и платиной. В самом деле, в рамках концепции электронного равновесия на всех границах раздела ЭДС электрохимической цепи можно представить как разность электрохимических потенциалов сольватированного электрона в областях раствора вблизи правого и левого электродов. В записанных выше цепях $\bar{\mu}_e^p$ вблизи правого электрода определяется окислительно-восстановительной системой Ox/Red и не зависит от природы индифферентного металла, который здесь служит лишь в качестве носителя свободных электронов. Следовательно, остается неизменной и ЭДС, поскольку левые электроды в рассматриваемых цепях идентичны, т. е. значения $\bar{\mu}_e^p$ вблизи левых электродов также постоянны. Таким образом, благодаря электронному равновесию на границах раздела раствор/Pt;

раствор/Au и Au/Pt оказывается справедливым равенство $\Delta_p^{Pt} \varphi = \Delta_p^{Au} \varphi + \Delta_{Au}^{Pt} \varphi$.

Однако если металл правого электрода во второй цепи не будет оставаться индифферентным по отношению к компонентам окислительно-восстановительной системы, то это вызовет изменение $\bar{\mu}_e^p$ у правого электрода и ЭДС аналогичных цепей уже не будет одинаковой. В качестве примера можно привести электрохимические цепи



и



На поверхности ртутного электрода во второй цепи образуются нерастворимые ферри- и ферроцианиды ртути, вызывающие изменение $\bar{\mu}_e^p$ у правого электрода; в результате этого ЭДС второй цепи оказывается меньше, чем первой.

VI.6. Классификация электрохимических цепей

Электрохимические цепи обычно классифицируют по двум признакам: 1) по источнику электрической энергии; 2) по наличию или отсутствию в цепи границы двух различных растворов: соответственно цепи с переносом и без переноса.

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 — цепи без переноса — подразделяются на аллотропические и гравитационные.

Аллотропические цепи — это цепи в которых менее устойчивое состояние одного электрода обусловлено тем, что он изготовлен из метастабильной модификации данного металла.

Гравитационные цепи были впервые реализованы русским электрохимиком Р. А. Колли (1875). Гравитационная цепь из двух ртутных электродов в растворе $Hg_2(NO_3)_2$ представлена на рис. VI.8. 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

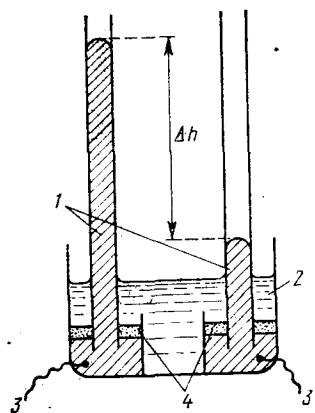
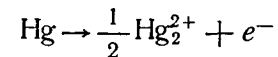


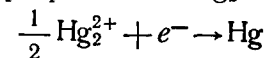
Рис. VI.8. Схема гравитационной электрохимической цепи:

1 — ртуть; 2 — раствор соли ртути; 3 — впаянные в стекло токоотводы; 4 — керамические диафрагмы, проницаемые для ионов Hg_2^{2+} и непроницаемые для металлической ртути

металлической ртути составляет $M_{Hg}g\Delta h/1000$, где M_{Hg} — молекулярная масса ртути; g — ускорение силы тяжести; Δh — разность уровней ртути. 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 соответствует прохождению через систему 1 фарадея и электрической работе EF . Поскольку источником этой энергии является потенциальная энергия $M_{Hg}g\Delta h/1000$, то ЭДС гравитационной цепи равна

$$E = M_{Hg}g\Delta h / (1000F). \quad (VI.36)$$

Из уравнения (VI.36) при $\Delta h=1$ м получаем

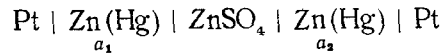
$$E = \frac{200,6 \cdot 9,81 \cdot 1}{10^3 \cdot 9,65 \cdot 10^4} \approx 2,04 \cdot 10^{-5} \text{ В} = 20,4 \text{ мкВ.}$$

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.

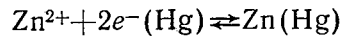
В концентрационных цепях оба электрода идентичны как по физическому состоянию, так и по химической природе участников окислительно-восстановительных процессов; они отличаются только концентрацией компонентов Ox или Red. Источником электрической энергии является разность свободных энергий Гиббса, обусловленная 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 имеется такая граница. 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

$$\bar{\mu}_{\text{Zn}^{2+}}^p + 2\bar{\mu}_e^{\text{Am}_1} = \mu_{\text{Zn(Hg)}}^{\text{Am}_1}$$

или

$$\mu_{\text{Zn}^{2+}}^0 + RT \ln a_{\text{Zn}^{2+}} + 2F\varphi^p + 2\mu_e^{\text{Am}_1} - 2F\varphi^{\text{Am}_1} = \mu_{\text{Zn(Hg)}}^0 + RT \ln a_1,$$

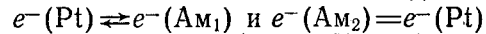
откуда

$$\Delta_{\text{Am}_1}^p \varphi = \varphi^p - \varphi^{\text{Am}_1} = \frac{1}{2F} [\mu_{\text{Zn(Hg)}}^0 + RT \ln a_1 - \mu_{\text{Zn}^{2+}}^0 - RT \ln a_{\text{Zn}^{2+}} - 2\mu_e^{\text{Am}_1}].$$

Из аналогичного равновесия на правом электроде получаем

$$\Delta_{\text{Am}_2}^p \varphi = \frac{1}{2F} [-\mu_{\text{Zn(Hg)}}^0 - RT \ln a_2 + \mu_{\text{Zn}^{2+}}^0 + RT \ln a_{\text{Zn}^{2+}} + 2\mu_e^{\text{Am}_2}].$$

На границах платины с амальгамами наблюдаются равновесия



Из условий равновесий $\bar{\mu}_e^{\text{Pt}} = \bar{\mu}_e^{\text{Am}_1}$ и $\bar{\mu}_e^{\text{Pt}} = \bar{\mu}_e^{\text{Am}_2}$ легко получить выражения для гальвани-потенциалов на этих двух границах:

$$\Delta_{\text{Pt}}^{\text{Am}_1} \varphi = \frac{1}{F} (\mu_e^{\text{Am}_1} - \mu_e^{\text{Pt}}) \text{ и } \Delta_{\text{Am}_2}^{\text{Pt}} \varphi = \frac{1}{F} (\mu_e^{\text{Pt}} - \mu_e^{\text{Am}_2}).$$

Так как изменение состава амальгамы приводит к изменению химического потенциала электрода (т. е. $\mu_e^{\text{Am}_1} \neq \mu_e^{\text{Am}_2}$), то $\Delta_{\text{Pt}}^{\text{Am}_1} \varphi \neq \Delta_{\text{Pt}}^{\text{Am}_2} \varphi$.

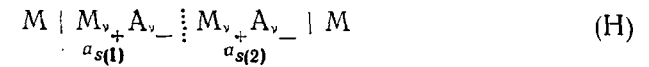
Суммируя все гальвани-потенциалы в рассматриваемой цепи, получаем для ЭДС следующее простое выражение:

$$E = \Delta_{\text{Pt}}^{\text{Am}_1} \varphi + \Delta_{\text{Am}_1}^p \varphi + \Delta_{\text{Am}_2}^p \varphi + \Delta_{\text{Am}_2}^{\text{Pt}} \varphi = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2}.$$

Этот же результат можно получить проще, если воспользоваться формулой (VI.32) для потенциала двух амальгамных электродов, включенных друг против друга:

$$E = -E_1 + E_2 = -\left(E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_1}\right) + \left(E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_2}\right) = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2}.$$

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

$$\bar{\mu}_+^{\text{M}} = \bar{\mu}_+^{\text{p1}} \text{ или } \mu_+^{\text{M}} + z_+ F \varphi^{\text{M}} = \mu_+^{0(\text{p})} + RT \ln a_{+(1)} + z_+ F \varphi^{\text{p1}}$$

получаем для гальвани-потенциала $\Delta_{\text{M}}^{\text{p1}} \varphi$:

$$\Delta_{\text{M}}^{\text{p1}} \varphi = \varphi^{\text{p1}} - \varphi^{\text{M}} = \frac{1}{z_+ F} [\mu_+^{\text{M}} - \mu_+^{0(\text{p})} - RT \ln a_{+(1)}].$$

Аналогично для гальвани-потенциала на правой границе имеем

$$\Delta_{\text{p2}}^{\text{M}} \varphi = \frac{1}{z_+ F} [-\mu_+^{\text{M}} + \mu_+^{0(\text{p})} + RT \ln a_{+(2)}].$$

Сумма этих гальвани-потенциалов равна

$$\Delta_{\text{M}}^{\text{p1}} \varphi + \Delta_{\text{p2}}^{\text{M}} \varphi = \frac{RT}{z_+ F} \ln \left(\frac{a_{+(2)}}{a_{+(1)}} \right). \quad (\text{VI.37})$$

Чтобы получить разность потенциалов на концах цепи (H), к сумме гальвани-потенциалов $\Delta_{\text{M}}^{\text{p1}} \varphi + \Delta_{\text{p2}}^{\text{M}} \varphi$ нужно прибавить диффузионный потенциал на границе двух растворов $\Delta_{\text{p1p2}}^{\text{p2}} \varphi$. Для расчета $\Delta_{\text{p1p2}}^{\text{p2}} \varphi$ воспользуемся общей формулой (VI.27), которая для рассматриваемой системы принимает вид

$$\Delta_{\text{p1p2}}^{\text{p2}} \varphi = -\frac{RT}{F} \left(\int_+^{\text{II}} \frac{t_+}{z_+} d \ln a_+ - \int_-^{\text{II}} \frac{t_-}{|z_-|} d \ln a_- \right). \quad (\text{VI.38})$$

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

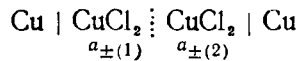
$$\Delta_{\text{p1p2}}^{\text{p2}} \varphi = \frac{RT}{F} \left[-\frac{t_+}{z_+} \ln \left(\frac{a_{+(2)}}{a_{+(1)}} \right) + \frac{t_-}{|z_-|} \ln \left(\frac{a_{-(2)}}{a_{-(1)}} \right) \right]. \quad (\text{VI.39})$$

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)

$$E = \Delta_{\text{M}}^{\text{p1}} \varphi + \Delta_{\text{p1p2}}^{\text{p2}} \varphi + \Delta_{\text{p2}}^{\text{M}} \varphi = \frac{RT}{nF} \left[(1 - t_+) v_+ \ln \left(\frac{a_{+(2)}}{a_{+(1)}} \right) + t_- v_- \ln \left(\frac{a_{-(2)}}{a_{-(1)}} \right) \right] = t_- \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{s2}}{a_{s1}} = t_- \frac{vRT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}} \right), \quad (\text{VI.40})$$

где $a_s = a_+^+ a_-^-$ — активность соли; $a_{\pm} = \sqrt[2]{a_s}$ — средняя активность.

В качестве примера цепи (Н) можно привести цепь

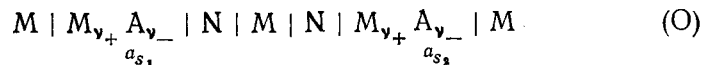


для которой $\nu=3$; $n=2$, а потому согласно формуле (VI.40)

$$E = t_- \frac{3RT}{2F} \ln \frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}}$$

При работе цепи (Н), 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 справедливым и при условии $a_{s2} < a_{s1}$, но при этом все процессы в цепи (Н) протекают в обратном направлении.

Если в растворе соли $M_{v+} A_{\nu-}$ может работать не только электрод 1-го рода, обратимый по катионам, но и электрод 2-го рода, обратимый по анионам, можно построить концентрационную цепь без переноса, содержащую два раствора соли $M_{v+} A_{\nu-}$ 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. ЭДС цепи (П) легко получить, если воспользоваться общими формулами (VI.32) и (VI.33) для потенциалов электродов 1-го и 2-го рода (со-

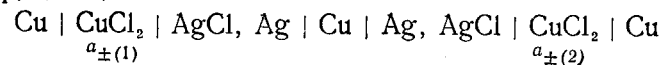
ответственно E_I и E_{II}):

$$\begin{aligned} E &= E_{II} - E_I = \left(E_{II}^0 - \frac{RT}{|z_-|F} \ln a_- \right) - \left(E_I^0 + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_+ \right) = \\ &= E^0 - \frac{RT}{F} \left(\frac{\nu_-}{n} \ln a_- + \frac{\nu_+}{n} \ln a_+ \right) = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_s = \\ &= E^0 - \frac{\nu RT}{nF} \ln a_{\pm}. \end{aligned} \quad (VI.41)$$

Следовательно, для разности потенциалов на концах цепи (O) получаем формулу

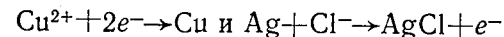
$$\begin{aligned} E &= E_1 - E_2 = \left(E^0 - \frac{\nu RT}{nF} \ln a_{\pm(1)} \right) - \left(E^0 - \frac{\nu RT}{nF} \ln a_{\pm(2)} \right) = \\ &= \frac{\nu RT}{nF} \ln \frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}}. \end{aligned} \quad (VI.42)$$

Например, для цепи



$$E = \frac{3RT}{2F} \ln \frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}}$$

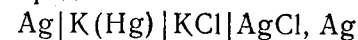
Если $a_{\pm(2)} > a_{\pm(1)}$, то в правой части цепи идут электродные процессы



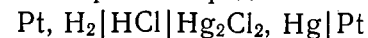
в результате которых уменьшается концентрация CuCl_2 в правом растворе. В левой части цепи идут обратные процессы, приводящие к увеличению концентрации CuCl_2 в левом растворе. Таким образом, общим результатом работы концентрационной цепи типа (O) также является выравнивание концентраций двух растворов. Во всех разновидностях концентрационных цепей ЭДС, выраженная в В, 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. Приведем примеры, иллюстрирующие различные комбинации электродов при построении таких цепей: амальгамный электрод — электрод 2-го рода:



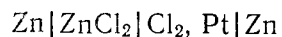
газовый электрод — электрод 2-го рода:



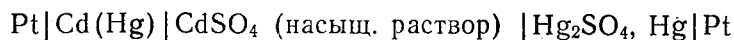
газовый электрод, обратимый по катионам — газовый электрод, обратимый по анионам:



электрод 1-го рода — газовый электрод:



Среди различных химических цепей без переноса большое значение имеет цепь



лежащая в основе стандартного элемента Вестона. ЭДС этого элемента отличается большой стабильностью и малым температурным коэффициентом, а потому он используется в качестве стандарта при потенциометрических измерениях. ЭДС (В) элемента Вестона равна $E = 1,0183 - 4 \cdot 10^{-5} (t^0 - 20)$.

Однако подавляющее большинство химических цепей — это цепи с переносом, в которых растворы соединены или непосредственно, или через солевой мостик. Комбинируя различные окислительно-восстановительные полуреакции, можно построить очень большое число химических цепей. Разность соответствующих стандартных потенциалов позволяет в первом приближении оценить ЭДС 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 согласно формуле Гендерсона (VI.29) для диффузионного потенциала имеем

$$\Delta\varphi_{\text{дифф}} \approx \frac{RT}{F} \ln \frac{\Lambda_{\text{ZnSO}_4}^0}{\Lambda_{\text{CuSO}_4}^0} \approx 0,0591 \lg \frac{133,5}{134} \approx -9,5 \cdot 10^{-5} \text{ В,}$$

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

$$E \approx 1,100 + 0,0291 \lg \frac{f_{\pm}(\text{CuSO}_4)}{f_{\pm}(\text{ZnSO}_4)} - 0,0001 \approx 1,10 \text{ В.}$$

VI.7. Метод ЭДС при определении коэффициентов активности, чисел переноса, произведений растворимости и констант равновесия ионных реакций

Для наиболее точного определения коэффициентов активности методом ЭДС используют химические цепи без переноса типа (П). Как следует из уравнения (VI.41), ЭДС такой цепи можно представить в виде

$$E = E^0 - \frac{\nu RT}{nF} \ln(Lm) - \frac{\nu RT}{nF} \ln \gamma_{\pm}, \quad (\text{VI.43})$$

где $L = \sqrt[\nu]{\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}}$; m — моляльность раствора соли $M_{\nu_+} A_{\nu_-}$. Уравнение (VI.43) при заданном значении m содержит две неизвестные величины: E^0 и γ_{\pm} . Для их определения строят график зависимости

$$\left[E + \frac{\nu RT}{nF} \ln(Lm) \right] = E^0 - \frac{\nu RT}{nF} \ln \gamma_{\pm} \text{ от } \sqrt{m}.$$

При малых концентрациях соли $M_{\nu_+} A_{\nu_-}$ зависимость $\lg \gamma_{\pm}$ от \sqrt{m} прямолинейна, так как, согласно предельному закону Дебая — Гюккеля,

$$\lg \gamma_{\pm} \cong \lg f_{\pm}^{(N)} = - |z_+ z_-| h \sqrt{J} \cong - |z_+ z_-| h \sqrt{\frac{\nu \rho_0}{2} |z_+ z_-| m}, \quad (\text{VI.44})$$

где ρ_0 — плотность растворителя. Экстраполяция прямолинейного участка зависимости $\left[E + \frac{\nu RT}{nF} \ln(Lm) \right]$ 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. VI.9 представлено определение стандартного потенциала на примере цепи $\text{Pt, H}_2|\text{HCl}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}|\text{Pt}$.

Если измерения ЭДС выполнены с очень высокой точностью, то имеет смысл проводить экстраполяцию в координатах

$$E' = \left[E + \frac{\nu RT}{nF} \ln(Lm) - \frac{\nu RT}{nF} 2,3 |z_+ z_-| h \sqrt{\frac{\nu \rho_0}{2} |z_+ z_-| m} \right] \text{ от } m$$

или

$$E'' = \left[E - \frac{\nu RT}{nF} \ln(Lm) - \frac{\nu RT}{nF} \frac{2,3 |z_+ z_-| h \sqrt{\frac{\nu \rho_0}{2} |z_+ z_-| m}}{1 + Ba \sqrt{\frac{\nu \rho_0}{2} |z_+ z_-| m}} \right] \text{ от } m.$$

Как видно из рис. VI.10, эти зависимости линейны в широком интервале концентраций, что является следствием третьего приближения теории Дебая — Гюккеля [см. уравнение (III.57)]. Но более

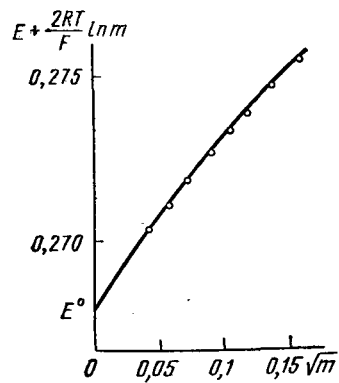


Рис. VI.9. Графический метод определения стандартного потенциала хлорсеребряного электрода по измерениям ЭДС

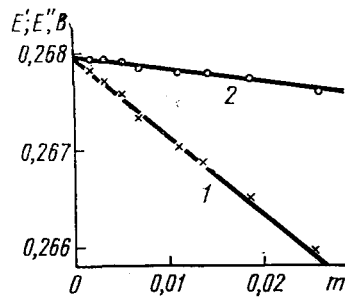


Рис. VI.10. Уточненный графический метод определения стандартного потенциала хлорсеребряного электрода по измерениям ЭДС:

1 — с учетом 3-го приближения теории Дебая — Гюккеля; 2 — с одновременным учетом 2-го и 3-го приближений теории Дебая — Гюккеля

существенно то, что во всем интервале концентраций (до $m=0,03$) величина E'' изменяется всего на 0,3 мВ. Таким образом, экстраполяцией в координатах $E''-m$ удастся 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 ЭДС 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). Из уравнений (VI.40) и (VI.42) находим

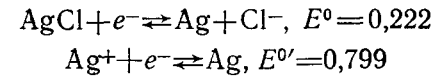
$$E_H/E_O = t_- \quad (VI.45)$$

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 рассчи-

тать по формуле

$$L_s = a_{+}^{v_+} a_{-}^{v_-} = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E^0 - E^{s'}) \right], \quad (VI.46)$$

где E^0 — стандартный потенциал электрода 2-го рода, на котором идет процесс $M_{v_+} A_{v_-} + ne^- \rightleftharpoons v_+ M + v_- A^{z-}$; $E^{s'}$ — стандартный потенциал электрода 1-го рода, отвечающий равновесию $M^{z+} + z_+ e^- \rightleftharpoons M$, где ион металла M^{z+} находится в той же степени окисления, что и в соли $M_{v_+} A_{v_-}$. Обращаясь к табл. VI.1, имеем



Таким образом,

$$\begin{aligned} \lg L_{\text{AgCl}} &= \frac{0,222 - 0,799}{0,0592} = -9,75 = \overline{10,25} \text{ и, следовательно, } L_{\text{AgCl}} \approx 1,8 \cdot 10^{-10}. \end{aligned}$$

Как было показано в разделе 5 этой главы, по значениям стандартных потенциалов можно оценить также собственную растворимость данного металла в чистом растворителе.

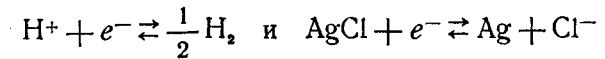
Рассмотрим метод ЭДС для определения констант равновесия ионных реакций на примере константы диссоциации слабой кислоты НА:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{НА}}} \quad (VI.47)$$

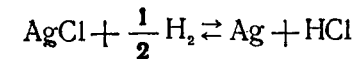
Для нахождения K_a собирают следующую электрохимическую цепь без переноса:



где NaA — растворимая и полностью диссоциирующая соль кислоты НА. На электродах в цепи (P) протекают следующие обратимые процессы:



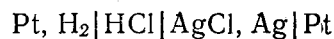
что в сумме дает химическую реакцию



Следовательно, ЭДС цепи (P) равна

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}), \quad (VI.48)$$

где стандартная ЭДС E^0 та же самая [см. уравнение (VI.20)], что и в цепи



Исключая из уравнений (VI.47) и (VI.48) величину a_{H^+} , получаем

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \left(K_d \frac{a_{\text{HA}} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{A}^-}} \right) = E^0 - \frac{RT}{F} \ln K_d - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{m_{\text{HA}} m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{A}^-}} \right) - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\gamma_{\text{HA}} \gamma_{\text{Cl}^-}}{\gamma_{\text{A}^-}} \right), \quad (\text{VI.49})$$

где

$$m_{\text{A}^-} = m' + m_{\text{H}^+}; \quad m_{\text{HA}} = m - m_{\text{H}^+}; \quad m_{\text{Cl}^-} = m''. \quad (\text{VI.49a})$$

В первом приближении для слабой кислоты HA $m_{\text{H}^+} \ll m$ и $m_{\text{H}^+} \ll m'$, а потому $m_{\text{A}^-} \approx m'$ и $m_{\text{HA}} \approx m$. Таким образом, из уравнения (VI.49) следует

$$f(J) = E - E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{mm''}{m'} \right) = -\frac{RT}{F} \ln K_d - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\gamma_{\text{HA}} \gamma_{\text{Cl}^-}}{\gamma_{\text{A}^-}} \right). \quad (\text{VI.50})$$

Экстраполяция функции $f(J)$ к общей ионной силе раствора $J=0$ дает $-\frac{RT}{F} \ln K_d$, так как при $J=0$ $\gamma_{\text{HA}} = \gamma_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{A}^-} = 1$ 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_{HA} 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 можно использовать цепи без переноса и электроды, обратимые относительно катиона, входящего в комплекс в качестве центрального атома, а также электро-

ды, обратимые относительно лиганда или ионов водорода (для процессов типа $\text{M}^{z+} + i\text{HX} \rightleftharpoons \text{MX}_i + i\text{H}^+$). 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 $K_n = [\text{MX}_n] / [\text{M}^{z+}] [\text{X}]^n$. Цепь без переноса из амальгамного электрода $\text{M}(\text{Hg})$, обратимого по ионам M^{z+} , и какого-либо электрода сравнения в растворе с избытком фона имеет ЭДС

$$E = E_{\text{M}^{z+}/\text{M}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{M}^{z+}]}{[\text{M}]}. \quad (\text{VI.51})$$

Обозначим исходную концентрацию ионов M^{z+} в растворе через $c_{\text{M}^{z+}}$, а исходную концентрацию ионов X — через c_{X} . Тогда

$$[\text{MX}_n] = c_{\text{M}^{z+}} - [\text{M}^{z+}] \text{ и } [\text{X}] = c_{\text{X}} - n c_{\text{M}^{z+}}, \text{ а } [\text{M}^{z+}] = \frac{c_{\text{M}^{z+}}}{1 + K_n [\text{X}]^n}.$$

Если концентрация X высока и константа устойчивости K_n достаточно велика, так что $K_n [\text{X}]^n \gg 1$ и $c_{\text{M}^{z+}} = [\text{MX}_n]$, то из уравнения (VI.51) получим

$$E = E_{\text{M}^{z+}/\text{M}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{M}^{z+}}}{[\text{M}]} - \frac{RT}{zF} \ln K_n - \frac{nRT}{zF} \ln (c_{\text{X}} - n c_{\text{M}^{z+}}). \quad (\text{VI.52})$$

Таким образом, зная $E_{\text{M}^{z+}/\text{M}}^0$, можно из зависимости E от $\ln(c_{\text{X}} - n c_{\text{M}^{z+}})$ определить константу устойчивости K_n .

На основе измерения ЭДС разработаны способы определения ступенчатых констант устойчивости при ступенчатом комплексообразовании (И. Леден, Л. Силлен).

VI.8. 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. Гиб-

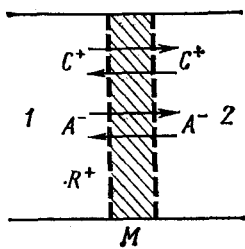


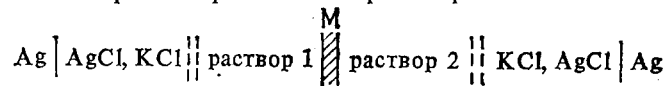
Рис. VI.11. Граница двух растворов $CA+RA$ (1) и CA (2), разделенных полупроницаемой мембраной M

бсом, а подробное изучение мембранных равновесий и разности потенциалов на мембранах впервые выполнил Ф. Доннан. Рассмотрим границу двух растворов: $CA+RA$ и CA (рис. VI.11), причем ион R^+ — органический катион, который вследствие своего большого размера не может проникать через разделяющую растворяющую 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:

$$\begin{aligned} c_+^{(1)} + c_R^{(1)} &= c_-^{(1)}, \\ c_+^{(2)} &= c_-^{(2)} = c, \end{aligned} \quad (VI.53)$$

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 $c_-^{(1)} > c_+^{(1)}$ и $c_-^{(1)} \neq c_R^{(1)}$. Выполнение этих условий означает, что равновесие $c_-^{(1)} > c_-^{(2)}$, 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 $\mu_-^0 - RT \ln a_-$:

$$E_D = \varphi^{p1} - \varphi^{p2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_+^{(2)}}{a_+^{(1)}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_-^{(1)}}{a_-^{(2)}}. \quad (VI.60)$$

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 (IV.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

$$c_+^{(1)} / c_+^{(2)} = c_-^{(2)} / c_-^{(1)}. \quad (VI.61)$$

Из уравнений (VI.61) и (VI.53) следует

$$c_-^{(1)} = c^2 / c_-^{(2)} + c_R, \quad (VI.62)$$

откуда

$$c_-^{(1)} = \frac{c_R + \sqrt{c_R^2 + 4c^2}}{2}. \quad (VI.63)$$

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

$$E_D = \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{c_R}{2c} + \sqrt{\left(\frac{c_R}{2c} \right)^2 + 1} \right]. \quad (VI.64)$$

Если $c_R \gg c$, то уравнение (VI.64) упрощается:

$$E_D \approx \frac{RT}{F} \ln \frac{c_R}{c}. \quad (VI.65)$$

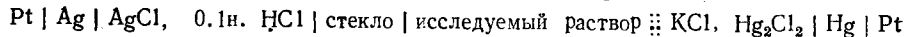
В общем случае помимо доннановой разности потенциалов необходимо учитывать возникающий внутри мембраны диффузионный потенциал, обусловленный различием в подвижностях катиона и аниона. Для расчета диффузионного потенциала используют уравнение (VI.27), интегрирование которого проводят при предположении о постоянстве чисел переноса и коэффициентов активностей ионов внутри мембраны.

VI.9. 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. VI.12), который широко применяется для определения pH растворов. Стеклянная трубка оканчивается тонкостенным стеклянным шариком. Внутрь шарика заливается 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

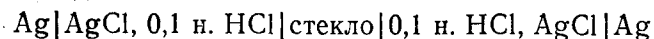


Поскольку сопротивление стеклянной мембраны велико, для измерения разности потенциалов рассматриваемой цепи необходимо применять специальные приборы: электрометр или катодный вольтметр постоянного тока с высокоомным входом.

При не слишком больших pH разность потенциалов цепи со стеклянным электродом равна

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ac}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}, \quad (\text{VI.66})$$

где a_1 — активность ионов водорода во внутреннем растворе; a_2 — активность ионов водорода в исследуемом растворе; E_{ac} потенциал асимметрии. Величина E_{ac} 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).

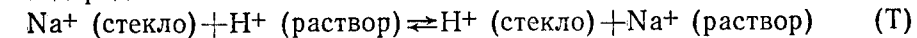
Так как активность ионов водорода во внутреннем растворе сохраняется постоянной, то уравнение (VI.66) можно преобразовать к виду

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ст}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_2, \quad (\text{VI.67})$$

где $E_{\text{ст}}^0 = E_{\text{ac}} - \frac{RT}{F} \ln a_1$ — 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, значения 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 не совпадает с предсказываемым 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 $E_{\text{ст}}$ достаточно велика. Стеклянные микроэлектроды позволяют определить pH в небольших объемах жидкости и очень удобны для измерения pH 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 (Т) устанавливается на обеих сторонах стеклянной мембраны, и в нем участвуют сравнительно небольшие по толщине поверхностные слои стекла. Проводимость пространства между этими слоями обеспечивает ионы Na^+ . Так как с внутренней стороны состав раствора сохраняется постоянным, то постоянен и соответствующий мембранный потенциал. Поэтому в дальнейшем будем рассматривать равновесие (Т) только на внешней стороне мембраны.

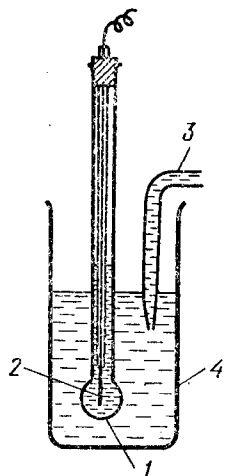


Рис. VI.12. Стеклянный электрод:

1 — стеклянный шарик со стандартным раствором; 2 — серебряная проволока; 3 — мостик, ведущий к стандартному электроду сравнения; 4 — сосуд с исследуемым раствором

Число мест стеклянной поверхности, на которых происходит обмен по уравнению (Т), ограничено и постоянно. Поэтому предполагают, что сумма активностей ионов Na^+ (a'_{Na^+}) и H^+ (a'_{H^+}) в стекле также постоянна:

$$a'_{\text{Na}^+} + a'_{\text{H}^+} = a. \quad (\text{VI.68})$$

Равновесие (Т) можно охарактеризовать константой равновесия:

$$K = a'_{\text{H}^+} a_{\text{Na}^+} / (a_{\text{H}^+} a'_{\text{Na}^+}). \quad (\text{VI.69})$$

Из уравнений (VI.68) и (VI.69) следует

$$a_{\text{H}^+} / a'_{\text{H}^+} = (a_{\text{Na}^+} + K a_{\text{H}^+}) / (K a). \quad (\text{VI.70})$$

Подстановка отношения $a_{\text{H}^+} / a'_{\text{H}^+}$ в уравнение (VI.60) дает

$$E_{\text{ст}} = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln (K a_{\text{H}^+} + a_{\text{Na}^+}). \quad (\text{VI.71})$$

Уравнение (VI.71) было получено Б. П. Никольским. Если $K a_{\text{H}^+} \gg a_{\text{Na}^+}$, что выполняется в кислых и нейтральных средах, то

$$E_{\text{ст}} \approx \text{const}_1 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}. \quad (\text{VI.72})$$

Стеклянный электрод в этих условиях селективен только по отношению к ионам водорода. При $a_{\text{Na}^+} \gg K a_{\text{H}^+}$ (щелочная среда)

$$E_{\text{ст}} \approx \text{const}_2 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Na}^+}. \quad (\text{VI.73})$$

Стеклянный электрод функционирует как натриевый электрод, и его потенциал не зависит от рН. Уравнение для щелочной ошибки стеклянного электрода ΔE можно получить, если вычесть уравнение (VI.72) из уравнения (VI.71):

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K a_{\text{H}^+} + a_{\text{Na}^+}}{K a_{\text{H}^+}} \right). \quad (\text{VI.74})$$

Отсюда видно, что щелочная ошибка растет с увеличением a_{Na^+} и рН раствора.

Стеклянный электрод относится к большой группе ионселективных электродов, т. е. электродов, чувствительных к определенному иону. В кислой и нейтральной средах стеклянный электрод обладает высокой селективностью к ионам водорода, а в щелочной становится селективным к катионам щелочного металла. Введение в состав стекла оксидов бария, церия, лантана и замена натрия на литий значительно расширяют диапазон H^+ -функции стеклянного электрода и позволяют создать стеклянные электроды, работающие в диапазоне рН от 2 до 14 при температуре, не превышающей 100—150 °С. С другой стороны, введение в состав стекла оксидов алюминия и бора в сильной степени увеличивает его катионную функцию. Таким путем удалось создать набор катиончувст-

вительных 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. Важной характеристикой ионселективных электродов является коэффициент электродной селективности, который характеризует возможность количественного определения данного иона на фоне избытка других ионов.

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+} ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$), 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 активность отдельных ионов, поскольку в каждом случае необходимо составлять цепь из ионселективного электрода и некоторого электрода сравнения и определять ЭДС 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 веществ-

ва 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. Концентрация исследуемого вещества ферментными электродами можно определить тремя способами: регистрируя показания электрода при проведении ферментативной реакции до конца (до полного превращения субстрата); измеряя скорость изменения показаний электрода в начальный период реакции; регистрируя показания электрода в момент установления стационарного потенциала, который соответствует стационарной концентрации продукта реакции в приэлектродном слое. На практике обычно применяют два последних способа. Уже разработано более 50 различных ферментных электродов, причём имеются электроды для определения не только субстратов, но и самих ферментов. В некоторых ферментных электродах используют вместо очищенных ферментов живые бактериальные и микробные клетки. Разрабатываются иммуноэлектроды и гормоночувствительные мембранные электроды. Ферментные электроды — один из примеров возрастающего практического использования ферментов в науке и технике.

VI.10. 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. VI.13. Мембрана состоит из липидного бислоя 1, полярные группы 2 которого обращены наружу (липиды — макромолекулы, образованные из молекул жирных кислот). На внешних поверхностях мембраны ад-

сорбирован 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 концентрации 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 нарушение 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.

Развитие биоэнергетики — науки о биологической трансформации энергии — показало, что биомембраны играют главную роль в механизме освобождения и потребления энергии в живых си-

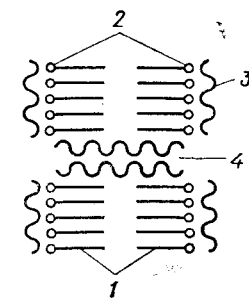


Рис. VI.13. Схема клеточной мембраны

стемах. Существует два основных процесса энергообеспечения таких систем: фотосинтез и дыхание. У высших организмов процессы энергообеспечения локализованы на мембранах особых компонентов клетки (внутриклеточных органелл) — митохондрий, которые служат своеобразными «силовыми станциями», поставляющими энергию, необходимую для функционирования клеток. Митохондрия окружена двумя мембранами — внешней и внутренней. Ферментные комплексы, ответственные за энергообеспечение клетки, расположены на внутренней мембране митохондрий. Аналогичную роль играет клеточная мембрана аэробных бактерий. У зеленых растений трансформация энергии происходит на мембранах тилакоидов хлоропластов, а у фотосинтезирующих бактерий — на мембранах хроматофоров. Увеличение ионной проводимости мембран приводит к рассеиванию энергии в виде теплоты, а разрушение мембран — к полной потере способности к аккумуляции энергии.

Долгое время считалось, что накопление и использование энергии в живых системах происходит только в виде аденозинтрифосфата (АТФ). При передаче энергии АТФ переходит в аденозиндифосфат (АДФ), который затем за счет разных видов энергии присоединяет фосфатную группу и превращается снова в АТФ. Процесс образования АТФ называется фосфорилированием, он сопряжен с окислительными процессами, возникающими в клетках при дыхании или при фотосинтезе.

В 1961 г. английский биохимик П. Митчел выдвинул хемиосмотическую (электрохимическую) гипотезу энергетического сопряжения окисления и фосфорилирования, которая в дальнейшем получила подтверждение и развитие во многом благодаря работам советских ученых (В. П. Скулачев, Е. А. Либман). Принцип хемиосмотического сопряжения иллюстрирует рис. VI.14. Субстрат AH_2 — донор водорода — окисляется на активном центре фермента, встроенного на внешней стороне мембраны митохондрии. При этом 2H^+ и А выбрасываются в окружающую среду, а два электрона переносятся на внутреннюю сторону мембраны по так называемой дыхательной цепи, ориентированной поперек мембраны. Локализованный на внутренней стороне переносчик электронов передает электроны акцептору водорода В (например, кислороду), который присоединяет 2H^+ из внутримитохондриального матрикса. Таким образом, окисление одной молекулы AH_2 приводит к возникновению 2H^+ во внешнем пространстве и исчезновению 2H^+ из внутреннего пространства митохондрии. Возникший градиент ионов водорода генерирует трансмембранный потенциал, который оказывается достаточным по величине для осуществления реакции фосфорилирования. Последняя состоит во взаимодействии АДФ с фосфатом Ф и приводит к образованию АТФ с поглощением 2H^+ из внешнего пространства и выделением 2H^+ в матрикс. Величина трансмембранного потенциала сравнительно

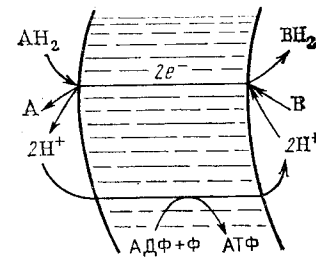


Рис. VI.14. Принцип хемиосмотического сопряжения по Митчелу

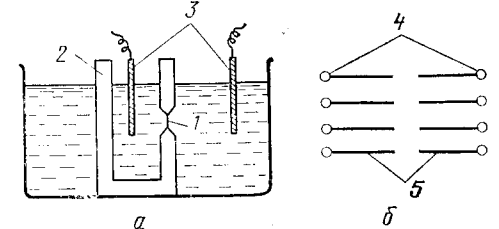


Рис. VI.15. Схема установки для исследования электрохимических свойств липидных бислоев (а) и структура липидного бислоя (б):

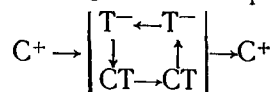
1 — отверстие, на котором формируется липидная мембрана; 2 — тefлоновый стакан; 3 — электроды; 4 — полярные группы фосфолипидных молекул; 5 — углеводородное бислоевое ядро

невелика ($\sim 0,2\text{В}$), но поскольку толщина мембраны порядка 10 нм, напряженность электрического поля в ней достигает более $2 \cdot 10^5 \text{ В/см}$. Возникающая на митохондриальной мембране в ходе процесса окисления разность потенциалов служит источником для осуществления не только химической работы (синтез АТФ, обратный перенос электронов по дыхательной цепи), но и осмотической работы (транспорт ионов против градиента концентрации) и выработки теплоты, т. е. является, наряду с АТФ, конвертируемой формой энергии в живых клетках.

Изучение мембранных явлений на живых организмах — чрезвычайно сложная экспериментальная задача. В 1962 г. П. Мюллер и сотрудники 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. VI.15). Искусственные мембраны имеют более простое строение, чем естественные (ср. рис. VI.13 и VI.15,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/см^2 , 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

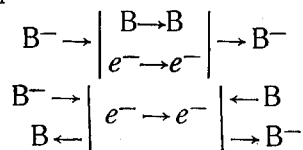
компонентов искусственная мембрана позволяет моделировать также свойство возбудимости.

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 ординарным 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 по постоянному току 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: $V^- \rightleftharpoons V + e^-$. Эта реакция сопровождается инжекцией 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 бислойные фосфолипидные мембраны компонентов ферментных систем, присутствующих во внутренней мембране митохондрий (никотинамид-аденин-динуклеотида (NADH), флавиномонуклеотида и ко-

энзима Q_6), 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.

ГЛАВА VII. ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ И ЯВЛЕНИЯ АДСОРБЦИИ НА ГРАНИЦЕ ЭЛЕКТРОД — РАСТВОР

VII.1. Связь электрических и адсорбционных 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 структуры 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 состоит в том, что вследствие энергетически неравноценного состояния частиц на поверхности и в объеме 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 (рис. VII.1, кривая 1). 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 поверхно-

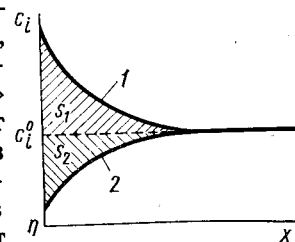


Рис. VII.1. Зависимость концентрации i -го компонента от расстояния до границы раздела фаз при положительной (1) и отрицательной (2) адсорбциях

стью 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. рис. VII.1, кривая 2). 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 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 абсолютный поверхностный избыток измерить не-

возможно*. 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 численно равен площади s_1 (см. рис. VII.1). В аналогичных условиях абсолютная величина отрицательной адсорбции численно равна площади s_2 (см. рис. VII.1).

Следует различать понятия адсорбции Γ_i (поверхностный избыток) 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 ступенчатое изменение концентрации вблизи поверхности электрода (рис. VII.2), при котором весь поверхностный избыток локализован в пределах мономолекулярного слоя толщиной d . При таком распределении адсорбция 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 границы раздела фаз. К свойствам такой идеальной системы приближается граница раздела между электродом, на поверхности которого нет свободных зарядов ($q=0$), и разбавленным раствором электролита,

* 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 введением различных количеств органического вещества, если только одновременно добавлять соответствующее количество 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 $\Gamma_{\text{орг}}^{(B)}$.

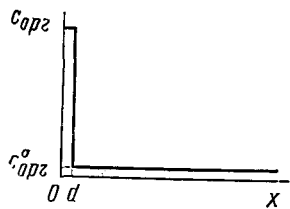


Рис. VII.2. Зависимость концентрации органического вещества от расстояния до границы раздела фаз при монослойной адсорбции

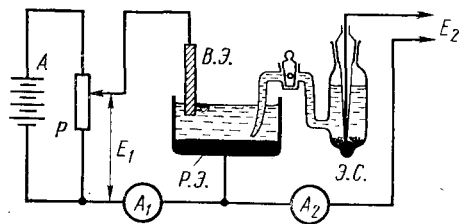


Рис. VII.3. Схема трехэлектродной электрохимической ячейки:

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 — гальванометры

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. Фрумкиным (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. VII.3) можно в широких пределах изменять разность потенциалов E_1 на концах цепи, а следовательно, и гальвани-потенциал $\Delta^{Hg} \varphi$ на границе раствор — ртуть. Однако при этом происходит одновременное изменение гальвани-потенциала вспомогательного электрода $\Delta^{в.э} \varphi$, а также возникновение омического падения потенциала в объеме раствора, так что $\delta E_1 \neq \delta(\Delta_p^{Hg} \varphi)$. 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 срав-

нения — раствор, раствор — ртуть и ртуть — металл электрода сравнения. При изменении положения делителя напряжения на внешнем источнике тока из этих трех гальвани-потенциалов изменяется только Δ_p^{Hg} , а потому $\delta E_2 = \delta(\Delta_p^{Hg} \varphi)$. 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 $\Delta_p^{Hg} \varphi$ соответствовало незаряженной поверхности ртути в растворе NaF — $(\Delta_p^{Hg} \varphi)_{q=0}$. Величина $(\Delta_p^{Hg} \varphi)_{q=0}$ содержит два слагаемых: поверхностный потенциал металла $\chi^{Hg(p)}$, который изменен из-за контакта с раствором, и поверхностный потенциал раствора $\chi^{p(Hg)}$, также измененный в результате контакта с металлом. Таким образом,

$$(\Delta_p^{Hg} \varphi)_{q=0} = -\chi_{q=0}^{p(Hg)} + \chi_{q=0}^{Hg(p)}. \quad (VII.6)$$

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. VII.1 и, следовательно, $\Gamma_+ > 0$ и $\Gamma_- < 0$. Из-за условия электронейтральности

$$q = -F\Gamma_+ + F\Gamma_-, \quad (VII.7)$$

где q — заряд электрода, приходящийся на единицу поверхности; F — постоянная Фарадея.

Таким образом, на границе электрод — раствор в результате электростатической адсорбции ионов возникает своеобразный микроконденсатор — двойной электрический слой, создающий разность потенциалов $\Delta\varphi$. Следовательно, гальвани-потенциал $\Delta_p^{Hg} \varphi$ в этих условиях содержит три слагаемых:

$$(\Delta_p^{Hg} \varphi)_q = -\chi_q^{p(Hg)} + \chi_q^{Hg(p)} + \Delta\varphi. \quad (VII.8)$$

Если предположить, что поверхностные скачки потенциала металла и раствора сравнительно мало изменяются при изменении заряда электрода, т. е. $\chi_q^{p(Hg)} \approx \chi_{q=0}^{p(Hg)}$ и $\chi_q^{Hg(p)} \approx \chi_{q=0}^{Hg(p)}$, то экспериментально регистрируемое изменение гальвани-потенциала φ при переходе от $q=0$ в растворе NaF к $q \neq 0$ в первом приближении будет характеризовать скачок потенциала в двойном электрическом слое:

$$\varphi_0 = (E_2)_q - (E_2)_{q=0} = (\Delta_p^{Hg} \varphi)_q - (\Delta_p^{Hg} \varphi)_{q=0} \cong \Delta\varphi. \quad (VII.9)$$

В рассмотренном примере возникновение двойного электрического слоя было обусловлено электростатической адсорбцией ионов. Предположим теперь, что в ячейке (см. рис. VII.3) 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, $(\Delta_p^{\text{Hg}} \varphi)_{q=0}^{\text{NaI}} \neq (\Delta_p^{\text{Hg}} \varphi)_{q=0}^{\text{NaF}}$. В данном примере изменение гальванического потенциала по сравнению с $(\Delta_p^{\text{Hg}} \varphi)_{q=0}^{\text{NaF}}$ 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

$$\varphi_0 = (E_2)_{q=0}^{\text{NaI}} - (E_2)_{q=0}^{\text{NaF}} = (\Delta_p^{\text{Hg}} \varphi)_{q=0}^{\text{NaI}} - (\Delta_p^{\text{Hg}} \varphi)_{q=0}^{\text{NaF}} \approx \Delta \varphi$$

характеризует разность потенциалов, создаваемую этим двойным слоем. Величину φ_0 иногда называют приведенным потенциалом (Л. И. Антропов).

Предположим, наконец, что в ячейку (см. рис. VII.3) 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 $(E_2)_{q=0}^{\text{NaF+орг}} \neq (E_2)_{q=0}^{\text{NaF}}$. Изменение гальванического потенциала $\varphi_0 = (\Delta_p^{\text{Hg}} \varphi)_{q=0}^{\text{NaF+орг}} - (\Delta_p^{\text{Hg}} \varphi)_{q=0}^{\text{NaF}}$ 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, и 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 некоторых экспериментальных методов, при помощи которых были получены наиболее важные сведения о строении двойного электрического слоя.

VII.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, приготовляя 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 $C \approx \text{const} = 0,2 \text{ Ф/м}^2$. Следовательно, для заряда электрода в соответствии с формулой

$$q = \int_{E_{q=0}}^E C dE \quad (\text{VII.11})$$

получаем $q \approx C \varphi_0 = 0,2 \text{ Кл/м}^2$. Если поверхность электрода $s = 5 \text{ см}^2 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, 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.

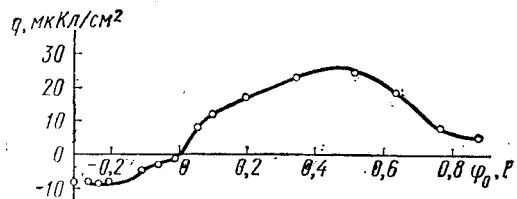
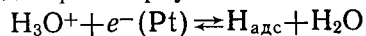


Рис. VII.4. Зависимость заряда двойного слоя на платинированном платиновом электроде от его потенциала в растворе 0,01 н. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1$ н. Na_2SO_4 , полученная адсорбционным методом

Для практической реализации адсорбционного метода необходимо использовать электроды с высокоразвитой поверхностью. Такие электроды изготавливаются из металлов платиновой группы. Электролизом, например выделением платины на платине, можно приготовить электрод, истинная поверхность которого в 10^3 – 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 10^5 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. VII.4 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. VII.5 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 об-

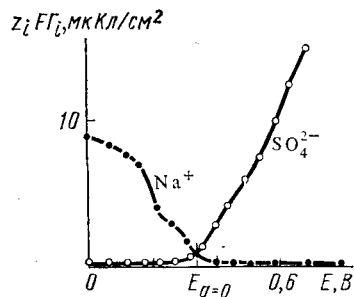


Рис. VII.5. Зависимость адсорбции ионов Na^+ и SO_4^{2-} от потенциала платинированного платинового электрода в растворе 10^{-3} н. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 3 \cdot 10^{-3}$ н. Na_2SO_4 по данным адсорбционного радиохимического метода

щее 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 $\phi_0 = E - E_{q=0}$, 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.

VII.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 γ 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, даже небольшое упругое растяжение твердого электрода приводит к увеличению расстояния между атомами металла на поверхности, а следовательно, растянутая поверхность не идентична первоначальной и имеет иное значение σ . Если при упругом растяжении площадь поверхности увеличилась на ds , то затраченная на растяжение работа равна

$$\gamma ds = d(\sigma s) = \sigma ds + s d\sigma. \quad (\text{VII.13})$$

Из уравнения (VII.13) следует, что пограничное натяжение γ и обратимая поверхностная работа σ в общем случае связаны соотношением

$$\gamma = \sigma + \frac{d\sigma}{d \ln s}. \quad (\text{VII.14})$$

Для жидких электродов $d\sigma/d \ln s = 0$, так как увеличение поверхности не изменяет ее структуры, а потому $\gamma = \sigma$. На твердых электродах в области упругой деформации можно измерить γ , тогда как величина σ недоступна для экспериментального определения.

Рассмотрим принципы двух методов измерения пограничного натяжения жидких электродов. Первый из них — 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 диа-

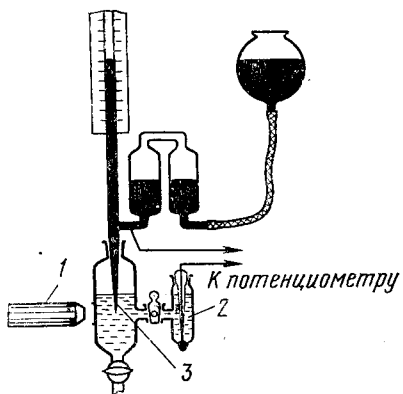


Рис. VII.6. Упрощенная схема капиллярного электрометра Гуи:
1 — горизонтальный микроскоп; 2 — каломельный электрод; 3 — конический капилляр

метров можно рассчитать σ . Метод стационарных капель дает абсолютные значения пограничного натяжения, но является весьма трудоемким. Более удобен второй метод капиллярного электрометра (рис. VII.6). 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 всех сил поддерживает мениск на определенном уровне. Изменение потенциала электрода или состава раствора приводит к изменению σ и к перемещению границы раздела внутри капилляра. Однако 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 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. VII.7). 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 по-

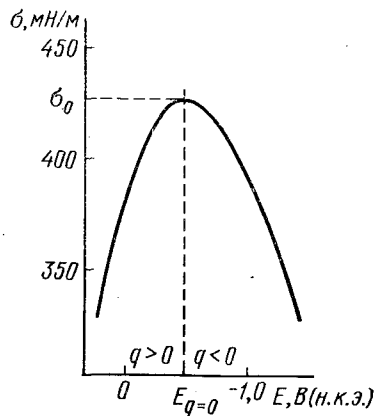


Рис. VIII.7. Электрокапиллярная кривая ртутного электрода в 1 н. растворе Na_2SO_4

верхности 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 электрохимического равновесия $\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$ для гальвани-потенциала на границе ртуть — раствор можно получить уравнение Нернста (VI.13):

$$\Delta_p^{\text{Hg}} \varphi = \text{const} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}}.$$

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:

$$dE = d(\Delta_p^{\text{Hg}} \varphi) = \frac{RT}{2F} d \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}}. \quad (\text{VII.15})$$

Помимо уравнения Нернста к рассматриваемой системе применимо уравнение Гиббса (VII.1), которое удобно переписать, выделив из общей суммы ионы ртути:

$$d\sigma = -\Gamma_{\text{Hg}_2^{2+}} RT d \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}} - RT \sum_{i \neq \text{Hg}_2^{2+}} \Gamma_i d \ln a_i. \quad (\text{VII.16})$$

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 в 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

$$\Gamma_{\text{Hg}_2^{2+}} = q/2F. \quad (\text{VII.17})$$

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.17) справедливо также при $q \leq 0$, если только в растворе имеется избыток посторонних катионов. Из уравнений (VII.15) и (VII.17) следует, что

$$\Gamma_{\text{Hg}_2^{2+}} RT d \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}} = q dE. \quad (\text{VII.18})$$

Подставив выражение (VII.18) в формулу (VII.16), получаем основное уравнение электрокапиллярности

(А. Н. Фрумкин):

$$d\sigma = -qdE - RT \sum_{i \neq \text{Hg}_2^{2+}} \Gamma_i d \ln a_i. \quad (\text{VII.19})$$

Частным случаем основного уравнения электрокапиллярности при постоянном составе раствора ($a_i = \text{const}$ и $d \ln a_i = 0$) является уравнение Липпмана:

$$d\sigma = -qdE. \quad (\text{VII.20})$$

Уравнение Липпмана удобно переписать в виде

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial E}\right)_{a_i} = -q. \quad (\text{VII.20a})$$

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.19) 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.20a) и условия электронейтральности (VII.12) для бинарного электролита получаем

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial E}\right)_{a_i} = F(z_+ \Gamma_+ - |z_-| \Gamma_-). \quad (\text{VII.23})$$

Из уравнений (VII.22) и (VII.23) можно 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:

$$C = \frac{dq}{dE} = -\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial E^2}\right)_{a_i}. \quad (\text{VII.25})$$

* 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.

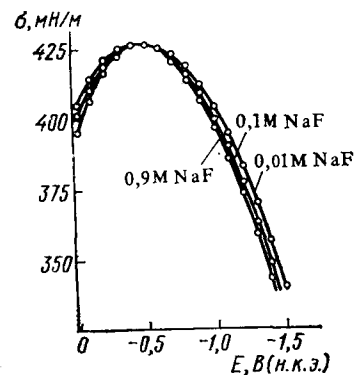


Рис. VII.8. Электрокапиллярные кривые ртутного электрода в водных растворах фторида натрия различной концентрации.

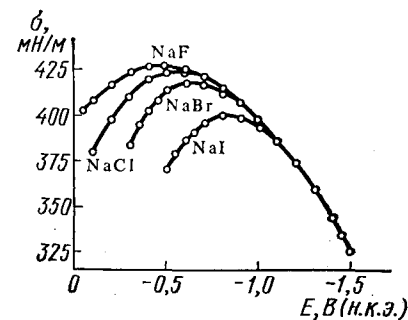


Рис. VII.9. Электрокапиллярные кривые ртутного электрода в 0,9 н. растворах галогенидов натрия.

Форма электрокапиллярных кривых зависит от концентрации и состава раствора. На рис. VII.8 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 $\Gamma_+ = \Gamma_- = 0$. 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.19) 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. Согласие экспериментальных данных с таким выводом можно рассматривать как подтверждение электростатической природы адсорбции ионов Na^+ и F^- .

Изменение формы электрокапиллярных кривых при переходе от поверхностно-неактивного электролита (NaF) к растворам, содержащим специфически адсорбирующиеся анионы (Cl^- , Br^- , I^-), показано на рис. VII.9. 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. VII.9, специфическая адсорбция гало-

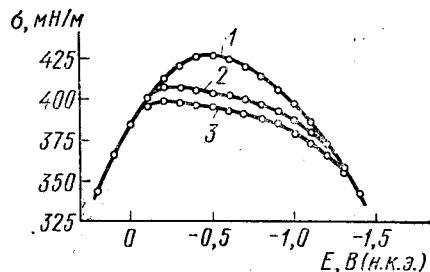
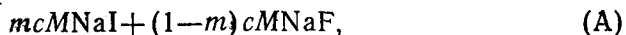


Рис. VII.10. Электрокапиллярные кривые ртутного электрода в 1 н. растворе Na_2SO_4 (1), а также с добавками 0,1 М $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (2) и 0,2 М $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (3)

генид-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. VII.9).

Чтобы рассчитать специфическую адсорбцию ионов, которая практически равна их поверхностной концентрации A_i , электрокапиллярные 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

$$-\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln m} \right)_E = A_i. \quad (\text{VII.26})$$

Электрокапиллярные кривые в присутствии различных концентраций органического вещества ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$) показаны на рис. VII.10. 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 $\epsilon_{n_2O} > \epsilon_{\text{орг}}$, 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 —OH), 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.

Если на твердый электрод накладывать одновременно постоянную и переменную разности потенциалов таким образом, чтобы потенциал электрода совершал периодические колебания малой амплитуды ΔE около среднего значения E_0 , то в результате колебаний потенциала будут происходить соответствующие колебания пограничного натяжения $\Delta \gamma$. Эти колебания $\Delta \gamma$ приводят к механическим колебаниям электрода, которые при помощи пьезоэлемента в специально сконструированной ячейке можно преобразовать в электрический сигнал, пропорциональный $|\Delta \gamma / \Delta E|$, усилить и зафиксировать на экране осциллографа (А. Я. Гохштейн). При малой величине ΔE $|\Delta \gamma / \Delta E| \approx |d\gamma/dE|$, а как следует из уравнений (VII.14) и (VII.20a), в растворе постоянного состава

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E} \right)_{a_i} = -q - \left(\frac{\partial q}{\partial \ln s} \right)_{E_0, a_i}. \quad (\text{VII.27})$$

Для электродов из свинца, висмута, таллия и кадмия вторым слагаемым в правой части уравнения (VII.27) можно пренебречь. Следовательно, для этих металлов кривая зависимости $|\Delta \gamma / \Delta E|$ от E_0 отражает изменение $|q|$ при изменении потенциала электрода и проходит через нуль при $E_{q=0}$. Для металлов группы платины величиной $(\partial q / \partial \ln s)_{E_0, a_i}$ уже нельзя пренебречь по сравнению с $|q|$, и зависимость $|\Delta \gamma / \Delta E|$ от E_0 оказывается гораздо более сложной. Например, при растяжении поверхности Pt-электрода, на котором адсорбированы атомы водорода, последние могут частично переходить внутрь металла, вызывая при этом существенное изменение заряда электрода при заданном $E_0 = \text{const}$.

VII.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 применим 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.

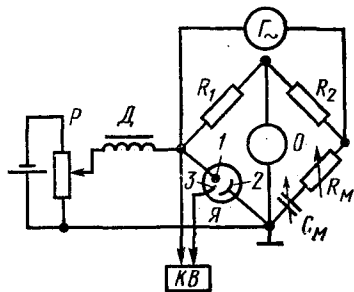


Рис. VII.11. Схема моста переменного тока для измерения емкости двойного слоя:

G — генератор синусоидального напряжения; R_1, R_2 — эталонные сопротивления; O — катодный осциллограф; R_M, C_M — магазины сопротивления и емкости; 1 — электрохимическая ячейка; $Я$ — рабочий электрод; 2 — вспомогательный электрод; 3 — электрод сравнения; $KВ$ — катодный вольтметр; D — дроссель; P — делитель напряжения

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 последнего 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. VII.11). 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,

$$1/C_M = 1/C_x + 1/C_{в.э.}, \quad (VII.28)$$

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.28), $C_M \approx C_x$. 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. VII.12 представлены кривые емкости висмутового электрода в водных растворах KF различной концентрации. При уменьшении концентрации на C, E -кри-

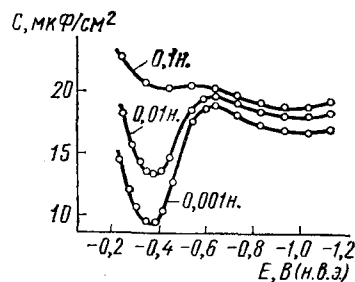


Рис. VII.12. Кривые емкости двойного слоя висмутового электрода в водных растворах KF

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 иде-

ально-поляризуемый, 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-неактивного электролита позволяют непосредственно определить потенциал нулевого заряда электрода. Зная $E_{q=0}$, по уравнению (VII.11) можно рассчитать заряд поверхности q при любом потенциале. При этом

интеграл $\int_{E_{q=0}}^E CdE$ практически определяется как площадь под

кривой емкости, заключенная между $E_{q=0}$ и заданным потенциалом E .

Кривые емкости в растворах галогенидов калия одинаковой концентрации приведены на рис. VII.13. Емкость в присутствии специфически адсорбирующихся анионов выше, чем в растворе фторида. Это обусловлено тем, что поверхностно-активные анионы при адсорбции 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. Аналогично 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. VII.14.

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

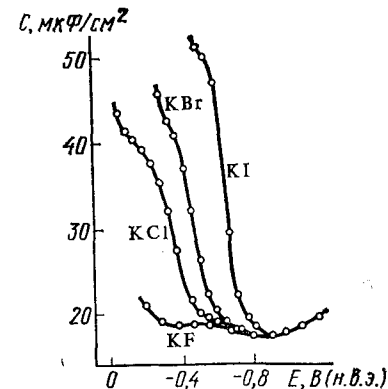


Рис. VII.13. Кривые емкости двойного слоя висмутового электрода в 0,1 М водных растворах галогенидов калия

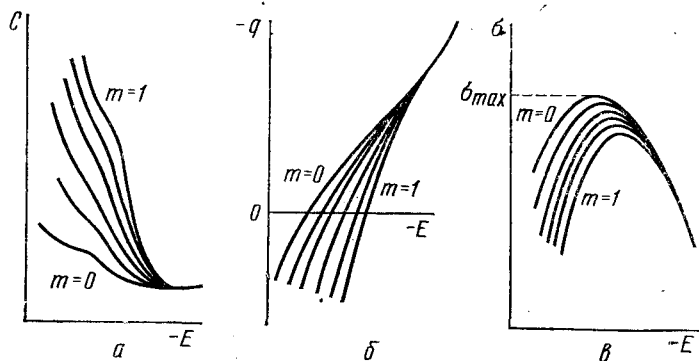


Рис. VII.14. Характерные кривые емкости (а), кривые заряда (б) и электрокапиллярные кривые (в) для системы $m\text{CMNaI} + (1-m)\text{cMNaF}$

рассчитать серию σ, E -кривых, в которой обратимая поверхностная работа σ определена с точностью до одной общей константы интегрирования σ_{\max} (рис. VII.14, 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 (VII.26) можно рассчитать поверхностную концентрацию специфически адсорбированных ионов.

Своеобразную форму имеют кривые емкости в присутствии органических веществ (рис. VII.15). 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 $C = dq/dE$, 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 $(\sigma - \sigma_{\max})$, которые полу-

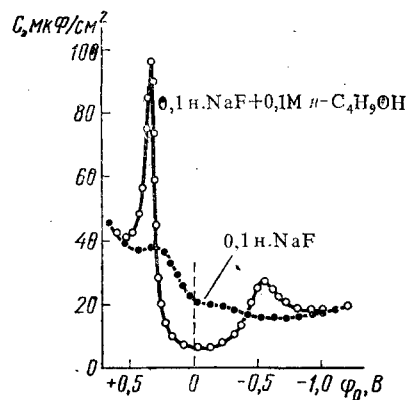


Рис. VII.15. Зависимость емкости двойного слоя ртутного электрода от потенциала

чаются в чистом растворе фона при потенциале полной десорбции органического вещества. Таким образом, двукратным интегрированием емкости в растворах, содержащих различные добавки органического вещества, можно рассчитать соответствующую серию $(\sigma - \sigma_{\max}), E$ -кривых. Для жидких электродов эти кривые количественно согласуются с результатами прямых электрокапиллярных измерений. Уравнение (VII.24) дает возможность рассчитать адсорбцию органического вещества $\Gamma_{\text{орг}}$, которая в большинстве случаев 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 сотр., 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.

VII.5. Оптические и фотоэмиссионные методы изучения двойного электрического слоя

Оптические методы изучения поверхности электродов, находящихся в контакте с раствором, основаны на том, что свойства отраженного от поверхности электрода света зависят от состояния поверхностной электронной плазмы металла, а также от толщины и диэлектрических свойств адсорбционных слоев.

Эллипсометрический метод. Принципиальная схема этого метода, впервые предложенного Л. Тронштадом (1929), изображена на рис. VII.16, а. Свет от монохроматического источника I (небольшой лазер) проходит вначале через поляризатор P , который делает этот свет плоскополяризованным, а затем через компенсатор K , превращающий плоскополяризованный свет в эллиптически поляризованный. Выберем систему координат таким образом, что ось z соответствует направлению падающего света, ось x располагается в плоскости рис. VII.16, а, а ось y направлена перпендикулярно плоскости этого рисунка. При таком выборе системы координат в плоскости xz конец вектора электрического поля описывает эллипс, если падающий свет поляризован эллиптически (рис. VII.16, б). Для плоскополяризованного света этот эллипс стягивается в линию AB , угол наклона которой по отношению к оси x (угол χ) задается поляризатором P . От поворота компенсатора K угол χ не изменяется, но падающий свет становится эллиптически поляризованным. Параметры эллипса можно характеризовать углом γ , который задается компенсатором K и тан-

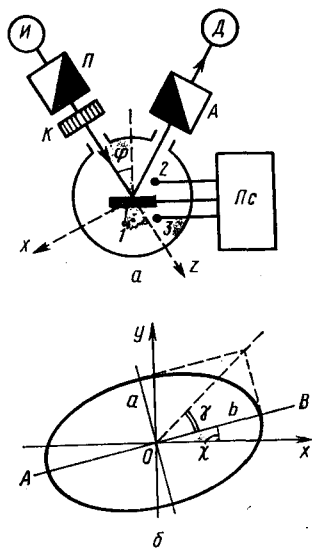


Рис. VII.16. Принципиальная схема эллипсометрического метода (а) и проекция на плоскость xy траектории, описываемой концом вектора электрического поля падающего света (б):

И — источник монохроматического света; П — поляризатор; К — компенсатор; А — анализатор; Д — детектор; Пс — потенциостат; 1 — рабочий электрод; 2 — электрод сравнения; 3 — вспомогательный электрод

следовательно, параметры отраженного света Δ и ψ . Анализ этих изменений, который обычно выполняют с помощью ЭВМ по специально разработанным программам, позволяет рассчитать соответствующие изменения d и n в исследуемой системе и связать их с образованием на поверхности электрода адсорбционного или фазового слоя. Современная техника позволяет регистрировать увеличение величины d , составляющее всего $0,02$ нм, т. е. фиксировать адсорбированное вещество, начиная с заполнения поверхности $\theta \sim 0,05$. Полученные эллипсометрическим методом данные по адсорбции на ртутном электроде анионов Cl^- , Br^- и I^- , а также некоторых органических веществ находятся в хорошем согласии с результатами электрокапиллярных и емкостных измерений. Широкое применение эллипсометрический метод получил при изучении оксидных слоев на различных электродах.

Метод модуляционной спектроскопии отражения. Принцип это-

генса которого равен отношению полуосей эллипса: $\text{tg } \gamma = b/a$ (рис. VII.16, б).

При определенном соотношении углов χ и γ отраженный от исследуемой поверхности свет вновь оказывается плоскополяризованным. Об этом судят при помощи анализатора А и детектора Д: если отраженный свет действительно плоскополяризован, то вращением анализатора А можно добиться его полного гашения. Если же детектор Д регистрирует свет при любом положении анализатора А, то это означает, что отраженный свет все еще поляризован эллиптически и требуется изменить соотношение углов χ и γ (например, поворотом поляризатора П при неизменном положении компенсатора К). Таким образом, экспериментально можно найти углы χ и γ , при которых в результате отражения эллиптически поляризованный свет превращается в плоскополяризованный. При выполнении этого условия параметры отраженного от поверхности света Δ и ψ вычисляются по формулам

$$\text{tg } \Delta = \pm \text{tg } 2\gamma / \sin \chi \quad \text{и} \quad \text{tg } 2\psi = 2\text{tg } \chi / \cos \Delta.$$

Образование на поверхности электрода оксидной пленки, а также адсорбция на ней ионов или органических молекул изменяет толщину поверхностного слоя d и его коэффициент преломления n , а

го метода состоит в том, что при наложении на электрод переменной разности потенциалов в отраженном свете также появляется переменная составляющая с той же самой частотой ω . Так, если

$$E = E_0 + \Delta E = E_0 + |\Delta E| \sin \omega t, \quad (\text{VII.29})$$

то для отражательной способности R электрода можно записать выражение

$$R = R_0 + \Delta R(E) = R_0 + \frac{dR}{dE} \Delta E = R_0 + \frac{dR}{dE} |\Delta E| \sin \omega t. \quad (\text{VII.30})$$

На опыте обычно фиксируют не ΔR , а относительную величину $\Delta R/R_0$, которая не зависит ни от интенсивности падающего света, ни от дефокусировки его в ячейке, ни от диффузионного рассеивания света. Это позволяет избавиться от трудностей, связанных с необходимостью учета этих факторов в методе прямого зеркального отражения. Величины $\Delta R/R_0$ регистрируют в зависимости от среднего потенциала E_0 при заданной длине волны света ($\lambda = \text{const}$) либо от длины волны при $E_0 = \text{const}$. Впервые для изучения поверхностных свойств серебряного и золотого электродов метод модуляционной спектроскопии отражения был применен Дж. Фейнлейбом (1966).

Принципиальная схема этого метода приведена на рис. VII.17. Монохроматический свет от источника И проходит через поляризатор П, а затем через кварцевое окошко в электрохимической ячейке попадает на рабочий электрод 1. При помощи потенциостата Пс, соединенного с генератором переменного тока Г, потенциал рабочего электрода изменяется в соответствии с уравнением (VII.29). Частота переменного тока ω обычно составляет $1-2$ кГц. Отраженный от электрода свет, интенсивность которого содержит постоянную R_0 и переменную ΔR составляющие, подается на фотоэлектронный умножитель ФЭУ. Выходящий на ФЭУ электрический сигнал поступает в два параллельно включенных усилителя: $Ус. R_0$ и $Ус. \Delta R$.

Усилитель переменной составляющей ($Ус. \Delta R$) настроен на фиксированную частоту ω , что обеспечивает значительно больший коэффициент усиления ΔR по сравнению с R_0 . Усиленные сигналы, пропорциональные R_0 и ΔR , поступают в смеситель СМ, который выдает на самописец или осцилло-

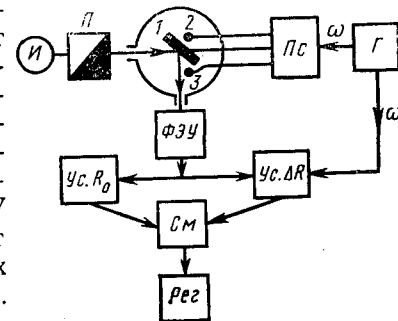


Рис. VII.17. Принципиальная схема метода модуляционной спектроскопии отражения:

И — источник монохроматического света; П — поляризатор; Пс — потенциостат; Г — генератор переменного тока; ФЭУ — фотоэлектрический умножитель; Ус. R_0 и Ус. ΔR — усилители сигналов R_0 и ΔR ; СМ — смеситель; Рег — регистратор величины $\Delta R/R_0$; 1 — рабочий электрод; 2 — вспомогательный электрод; 3 — электрод сравнения

граф конечную величину $\Delta R/R_0$. В современных установках регистрируются величины ΔR , составляющие $\sim 10^{-5}$ от R_0 .

Периодические изменения потенциала E вызывают соответствующие колебания заряда электрода, так как $\Delta q = C\Delta E$, где C — емкость двойного слоя. В свою очередь величина Δq отражает изменение плотности электронной плазмы на поверхности электрода, а от ее состояния непосредственно зависит отражательная способность исследуемого материала. Эта связь величины $\Delta R/R_0$ с емкостью двойного слоя позволяет качественно объяснить зависимость спектров электроотражения от потенциала электрода, адсорбции, от образования на поверхности электрода оксидной пленки или других химических соединений. Однако количественная теория метода модуляционной спектроскопии отражения находится еще в стадии разработки.

Если специфическая адсорбция ионов на поверхности электрода является обратимой, то форма спектров $\Delta R/R_0 - \lambda$ при этом обычно не изменяется, а изменение кривых $\Delta R/R_0 - E_0$ при $\lambda = \text{const}$ может быть связано с соответствующим изменением емкости. Поэтому сильное искажение спектров электроотражения может служить указанием на образование химических соединений. Такие данные были получены в водных растворах KI при больших анодных потенциалах серебряного и золотого электродов. При этом на кривых $\Delta R/R_0 - \lambda$ в области энергии квантов света $h\nu = hc/\lambda$, соответствующей энергии диссоциации соединения $\text{Me}-I$, наблюдался минимум. Аналогичные минимумы наблюдались в спектрах электроотражения p -поляризованного света от поверхности свинцового и индиевого электродов при адсорбции на них молекул анилина. Они были связаны с частичным переходом π -электронов ароматического ядра в незаполненную зону проводимости металла при образовании адсорбционного комплекса с переносом заряда.

Метод фотоэлектронной эмиссии. В эллипсометрическом методе и в методе модуляционной спектроскопии отражения энергия кванта света $h\nu$ меньше, чем работа выхода электрона из металла в раствор $W_e^{M-P} = \bar{\mu}_e^{0(P)} - \bar{\mu}_e^{0(M)}$. Если же выполняется обратное соотношение $h\nu > W_e^{M-P}$, то при освещении электрода происходит фотоэмиссия электронов из металла в раствор, которая также может служить источником информации о строении границы между электродом и раствором. В методе фотоэмиссии для освещения электрода используется ближний ультрафиолет. Эмиттированные электроны теряют часть своей энергии (термализуются), затем сольватируются и далее вступают в реакцию со специально добавляемыми в раствор веществами — акцепторами электронов. Введение в раствор акцепторов (например, H_3O^+ , N_2O) необходимо для того, чтобы избежать полного обратного захвата соль-

ватированных электронов электродом, при котором ток фотоэмиссии был бы равен нулю.

Как следует из теории (А. М. Бродский, Ю. Я. Гуревич), ток фотоэмиссии из металла в раствор описывается уравнением

$$I = A [h\nu - h\nu_0 - e_0 (E - \psi_0)]^{5/2}, \quad (\text{VII.31})$$

где A — константа; $h\nu$ — энергия кванта света; $h\nu_0$ — работа выхода электрона в раствор при потенциале $E=0$ относительно выбранного электрода сравнения; ψ_0 — падение потенциала в диффузной части двойного слоя, в которой распределение ионов определяется тепловым движением и кулоновским взаимодействием с электродом.

При отсутствии специфической адсорбции ионов потенциал $\psi_0=0$, когда заряд поверхности электрода $q=0$. Но как следует из уравнения (VII.31), при $\psi_0=0$ кривые фототок — потенциал, измеренные в растворах различной концентрации, должны пересекаться. Таким образом, по пересечению I, E -кривых в различных по концентрации растворах поверхностно-неактивного электролита можно определять потенциал нулевого заряда. Полученные этим методом значения $E_{q=0}$ для ряда металлов (Pb, Hg, Bi, Cd, In) находятся в хорошем согласии с результатами других методов.

При помощи уравнения (VII.31) можно определить изменение ψ_0 -потенциала, обусловленное изменением концентрации раствора при $q = \text{const}$, и тем самым проверить теорию диффузного слоя. Наконец, используя метод фотоэмиссии, можно рассчитать стандартную энергию сольватации электрона и стандартный равновесный электродный потенциал электрона E_e^0 (см. раздел VI.5).

VII.6. Потенциалы нулевого заряда и механизм возникновения ЭДС 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 ЭДС в электрохимии возникли две проблемы: проблема Вольта и проблема абсолютного скачка потенциала.

А. Вольта предполагал, что разность потенциалов на концах электрохимической цепи целиком сосредоточена на границе двух металлов M_1 и M_2 (рис. VII.18,а). Это означает, что по теории Вольта

$$E = \Delta_{M_1}^{M_2} \psi = \psi^{M_2} - \psi^{M_1},$$

где $\Delta_{M_1}^{M_2} \psi$ — вольта-потенциал на границе двух металлов, равный разности соответствующих внешних потенциалов (рис. VII.19). Поскольку точки a и b на рис. VII.19 расположены в пределах од-

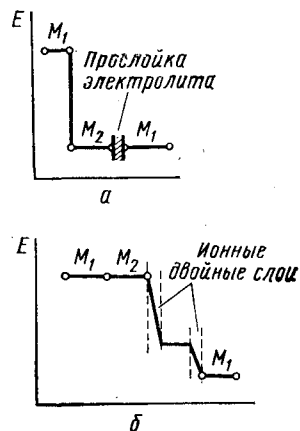


Рис. VII.18. Локализация разности потенциалов в правильно разомкнутой электрохимической цепи $M_1|M_2$ электролит $|M_1$:
а — по теории Вольта; б — по теории Нернста

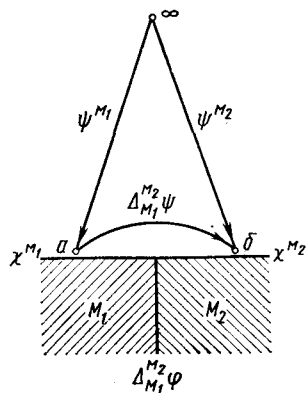


Рис. VII.19. Скачки потенциала на границе двух металлов

ной и той же фазы (т. е. в воздухе у поверхности двух разных металлов), то вольта-потенциал $\Delta_{M_1}^{M_2}\psi$ доступен экспериментальному определению*. Теория Вольта позволяла объяснить параллелизм между величинами $\Delta_{M_1}^{M_2}\psi$ и изменением ЭДС соответствующих электрохимических цепей при фиксированной концентрации потенциалопределяющих ионов. С другой стороны, эта теория противоречила зависимости ЭДС 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 ЭДС цепи обусловлена алгебраической суммой скачков потенциала в ионных двойных слоях на границах раствора с обоими электродами (см. рис. VII.18, б) $\Delta\phi_1 - \Delta\phi_2$. 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

* 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 VII.1. 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	грань {100}	-0,65
Свинец	-0,60	грань {110}	-0,76
Кадмий	-0,75	грань {111}	-0,46
Таллий	-0,71	Золото:	
Олово	-0,43	грань {110}	+0,19
Индий	-0,65	грань {111}	+0,57
Висмут	-0,38	Платина (рН 2, 4)	+0,19
Сурьма	-0,15	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.

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. VII.1, показывают, что выводы теории Нернста находятся в противоречии с опытом, несмотря на то, что эта теория дает количественную интерпретацию зависимости ЭДС 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.

Рассмотрим пути решения проблем Вольта и абсолютного скачка потенциала. Пусть равновесная электрохимическая цепь имеет вид, изображенный на рис. VI.2, а. Осуществим перенос единицы воображаемого заряда из левого куска металла M_1 в правый следующим образом: из точки внутри металла M_1 в точку в воздушной фазе вблизи M_1 (работа переноса равна χ^{M_1}); затем из точки вблизи M_1 в точку, находящуюся также в воздушной фазе, но вблизи M_2 (работа равна $\Delta_{M_1}^{M_2}\psi$); далее, из точки вблизи M_2 в точку в воздушной фазе вблизи раствора (работа равна $\Delta_r^{M_1}\psi$); далее, из точки вблизи раствора в точку вблизи правого куска M_1 (работа равна $\Delta_r^{M_1}\psi$) и, наконец, из точки вблизи M_1 внутрь этого металла (работа равна χ^{M_1}). Поскольку

суммарная работа такого переноса равна ЭДС цепи, то

$$E = \Delta_{M_1}^{M_2} \psi + \Delta_P^{M_1} \psi - \Delta_P^{M_2} \psi. \quad (\text{VII.32})$$

Уравнение (VII.32) является, по существу, решением проблемы Вольта, так как связывает ЭДС электрохимической цепи с вольта-потенциалом на границе двух металлов, служащих электродами этой цепи. Представляет интерес, однако, детализировать это решение, используя соотношение между вольта-потенциалами на границе раствор — металл и скачками потенциала в ионных двойных слоях. Как следует из рис. VII.20,

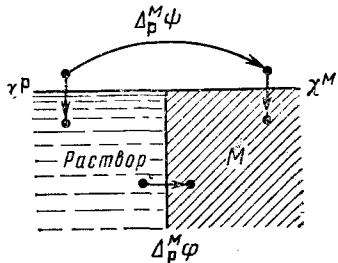


Рис. VII.20. Скачки потенциала на границе раствор — металл

$$\Delta_P^M \psi = \chi^P + \Delta_P^M \varphi - \chi^M. \quad (\text{VII.33})$$

Воспользовавшись уравнением (VII.8), уравнение (VII.33) для раствора, не содержащего поверхностно-активных ионов или молекул, можно переписать в виде

$$\Delta_P^M \psi = \chi^P - \chi^{P(M)} + \Delta \varphi + \chi^{M(P)} - \chi^M = \Delta \varphi + \delta \chi^M - \delta \chi^P, \quad (\text{VII.34})$$

где $\delta \chi^M = \chi^{M(P)} - \chi^M$ — изменение поверхностного потенциала металла, обусловленное его контактом с раствором; $\delta \chi^P = \chi^{P(M)} - \chi^P$ — связанное с той же причиной изменение поверхностного потенциала раствора. Подставляя выражение (VII.34) для двух металлов в уравнение (VII.32), находим

$$E = \Delta_{M_1}^{M_2} \psi + (\Delta \varphi_1 - \Delta \varphi_2) + (\delta \chi_1^M - \delta \chi_2^M + \delta \chi_2^P - \delta \chi_1^P). \quad (\text{VII.35})$$

При сравнительно слабом взаимодействии металлов M_1 и M_2 с молекулами растворителя можно предположить, что в поверхностно-неактивном растворе величины $\delta \chi_i^M$ и $\delta \chi_i^P$ на двух электродах приблизительно компенсируют друг друга, и тогда из уравнения (VII.35) следует

$$E \approx \Delta_{M_1}^{M_2} \psi + (\Delta \varphi_1 - \Delta \varphi_2). \quad (\text{VII.36})$$

Уравнение (VII.36), полученное А. Н. Фрумкиным, 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.36), а в теории Нернста — только второе.

Для проверки уравнения (VII.36) удобно рассмотреть его частный случай, когда $q=0$, $\Delta \varphi_1 = \Delta \varphi_2 = 0$ и, следовательно,

$$\Delta E_{q=0} \approx \Delta_{M_1}^{M_2} \psi. \quad (\text{VII.37})$$

Согласно уравнению (VII.37) разность нулевых точек двух металлов должна быть приблизительно равна их вольта-потенциалу. Табл. VII.2 содержит экспериментальные данные, позволяющие оценить точность, с которой выполняется соотношение (VII.37).

Как видно из табл. VII.2, экспериментальные данные под-

Таблица VII.2. 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	0,41	0,45
Ртуть — галлий	0,52	0,53

тверждают соотношение (VII.37), 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 металлы имеют различное сродство к кислороду молекул воды, а потому растворитель по-разному взаимодействует с металлами. Так, например, на ртути и галлии энергия связи молекул воды с поверхностью существенно различна, поэтому для пары Hg—Ga различия между $\Delta E_{q=0}$ и $\Delta_{Hg}^{Ga} \psi$ достигают 0,2—0,3 В. Установлено, что для ряда электродов различие между $\Delta E_{q=0}$ и $\Delta_{M_1}^{M_2} \psi$ линейно зависит от энтальпии образования оксидов соответствующих металлов.

Рассмотрим теперь проблему абсолютного скачка потенциала. Поскольку невозможно измерить электрическую разность потенциалов между точками, расположенными в различных по составу фазах (см. гл. VI), то эту проблему нельзя решить экспериментальным путем. Можно показать, что величина $\Delta_P^M \varphi$ не может быть рассчитана и чисто термодинамически без привлечения модельных представлений. Но если на основе модельных представлений оценить поверхностные потенциалы раствора χ^P и металла χ^M , то тогда $\Delta_P^M \varphi$ можно рассчитать по уравнению (VII.33), воспользовавшись опытной величиной вольта-потенциала раствор — металл $\Delta_P^M \psi$. Различные модельные методы оценки поверхностного потенциала воды довольно хорошо сходятся и приводят к $\chi^{H_2O} \approx 0,1$ В. Значительно большую трудность представляет оценка поверхностного потенциала металла.

В настоящее время расчеты χ^M могут быть выполнены на основе упрощенной модели «желе», согласно которой периодическое распределение положительного заряда в кристаллической решетке металла заменено на «размазанный» по всему кристаллу положительный заряд, а последний нейтрализован

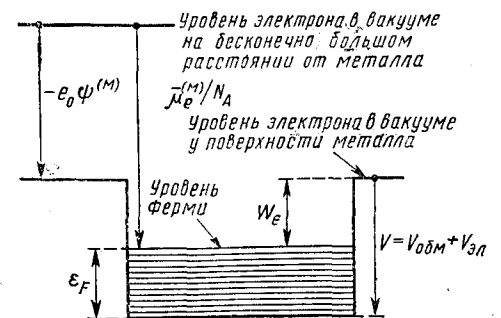


Рис. VII.21. Схема потенциального «металла-ящика» в модели «желе»

«электронным газом», образованным из валентных электронов. Хотя фаза металла в целом нейтральна, в среднем статистически каждому электрону принадлежит некоторое пространство, насыщенное положительным зарядом «желе». Взаимодействие электрона с положительным зарядом этого пространства характеризуется обменной энергией $V_{обм}$, которая представляет собой часть потенциальной энергии электрона внутри металла. Другая часть потенциальной энергии электрона носит чисто электростатический характер и связана с выходом электронного газа за пределы кристаллической решетки металла; она равна $V_{эл} = e_0 \chi^M$. Помещающая электроны в потенциальный «металл-ящик» с глубиной $V = V_{обм} + V_{эл}$ (рис. VII.21), следует иметь в виду, что на каждом энергетическом уровне согласно принципу Паули могут находиться не более двух электронов (с квантовыми спиновыми числами $+1/2$ и $-1/2$), поэтому электроны будут заполнять уровни со все возрастающей кинетической энергией. Самый высокий заполненный энергетический уровень при $T=0$ К называется уровнем Ферми (рис. VII.21). Кинетическая энергия на уровне Ферми ϵ_F рассчитывается по формуле Зоммерфельда:

$$\epsilon_F = \frac{h^2}{2m_e} \left(\frac{3\rho_e}{8\pi} \right)^{2/3}, \quad (VII.38)$$

где h — постоянная Планка; m_e — масса электрона; ρ_e — плотность свободных электронов в металле. Если ϵ_F выражать в эВ, а ρ_e — числом электронов в 1 nm^3 , то $\epsilon_F = 0,365\rho_e^{2/3}$.

Как видно из рис. VII.21, кинетическая энергия электронов уменьшает глубину потенциальной ямы, уменьшая тем самым работу выхода электрона W_e :

$$W_e = V - \epsilon_F = e_0 \chi^M + V_{обм} - \epsilon_F. \quad (VII.39)$$

С другой стороны, используя электрохимический потенциал [см. уравнение (VI.5), (VI.6) и рис. VII.21], работу выхода электрона, выраженную в эВ, можно записать в виде

$$W_e = -e_0 \phi^M - \mu_e^M / N_A = e_0 \chi^M - \mu_e^M / N_A, \quad (VII.40)$$

где N_A — постоянная Авогадро. Сравнивая уравнения (VII.39) (VII.40), приходим к выводу, что

$$\mu_e^M / N_A = \epsilon_F - V_{обм} \quad (VII.41)$$

$$\mu_e^M / N_A = \epsilon_F - V - e_0 \phi^M, \quad (VII.42)$$

Таким образом, электрохимический потенциал электрона в металле отражает его полную энергию на уровне Ферми при $T=0$ К, а химический потенциал объединяет кинетическую энергию на уровне Ферми ϵ_F и обменную составляющую потенциальной энергии $V_{обм}$.

При $T > 0$ часть электронов переходит на уровни с энергией $\epsilon > \epsilon_F$, а на уровнях с энергией $\epsilon < \epsilon_F$ появляются вакансии. Как показывает расчет, при комнатной температуре ширина полосы, где заполнение уровней электронами изменяется от 0 до 1, составляет около 0,025 эВ, что на два порядка меньше

как экспериментальных величин W_e , так и рассчитанных значений ϵ_F . Таким образом, формулы (VII.39), (VII.41) и (VII.42) оказываются достаточно точными и при обычных температурах.

Использование модели «желе» позволяет рассчитать поверхностный потенциал металла χ^M двумя способами. В первом способе величина χ^M рассчитывается непосредственно по распределению выходящего из металла в вакуум электронного газа. Во втором способе на основе модели «желе» рассчитывают $V_{обм}$, затем по формуле (VII.38) — ϵ_F , а после этого, используя опытные значения W_e , по уравнению (VII.39) определяют χ^M . Совпадение рассчитанных двумя способами величин χ^M указывает на применимость к данному методу модели «желе». Ниже приведены рассчитанные двумя способами поверхностные потенциалы цинка, кадмия и индия, а также найденные по уравнению (VII.33) соответствующие значения гальвани-потенциалов на границе вода — металл в точке нулевого заряда:

Металл	Zn	Cd	In
χ_1^M , В	2,0	1,7	1,5
χ_2^M , В	2,3	1,9	1,4
$(\Delta_{H_2O}^M)_{q=0}$, В	2,0	1,4	0,9

К сожалению, модель «желе» применима только к 18 металлам, причем 8 из них (Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba) неустойчивы в водных растворах, а 3 других (Be, Mg, Al) на границе $M|H_2O$ образуют оксидные пленки. Для расчета χ_M и $\Delta_{рМФ}$ в случае металлов, к которым неприменима модель «желе», необходима разработка более совершенной модели.

VII.7. 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, объясняя 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 нахо-

дятся 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—Больцмана:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{F}{\varepsilon_0} \sum_i c_{i0} z_i \exp\left(-\frac{z_i F \varphi x}{RT}\right), \quad (\text{VII.43})$$

где φ_x — потенциал в пределах двойного электрического слоя на расстоянии x 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 разделены плоскостью $x=x_2$, называемой внешней плоскостью Гельмгольца (рис. VII.22). Толщина плотного слоя равна радиусу гидратированных ионов ($x_2 \approx 0,3 \div 0,4$ нм), 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

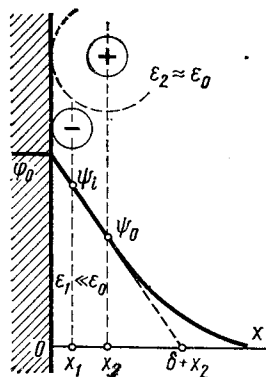


Рис. VII.22. Строение двойного слоя на границе электрод—раствор:

x_1 — внутренняя плоскость Гельмгольца; x_2 — внешняя плоскость Гельмгольца; δ — эффективная толщина диффузного слоя

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 δ , аналогичную эффективному радиусу ионной атмосферы в теории Дебая—Гюккеля:

$$\delta = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_2 RT}{2cF^2}} \operatorname{sech}\left(\frac{\varphi_0 F}{2RT}\right), \quad (\text{VII.44})$$

где φ_0 — потенциал внешней плоскости Гельмгольца (рис. VII.22). Формула (VII.44) вытекает из теории Гуи—Чапмена, если заметить потенциал электрода φ_0 на потенциал внешней плоскости Гельмгольца φ_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 внутренней плоскостью Гельмгольца (рис. VII.22). Заряд специфически адсорбированных ионов q_1 связан с их поверхностной концентрацией A_i соотношением

$$q_1 = z_i F A_i, \quad (\text{VII.45})$$

где z_i — зарядовое число специфически адсорбированного иона с учетом знака.

Из условия электронейтральности границы раздела следует, что заряд поверхности электрода

$$q = -(q_1 + q_2). \quad (\text{VII.46})$$

Величины q и A_i (а следовательно, и q_1) можно определить из опытных данных. Таким образом, опытному определению становится доступен 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:

$$q_2 = -A \sqrt{\sum c_{i0} \left[\exp\left(-\frac{z_i F \varphi_0}{RT}\right) - 1 \right]}, \quad (\text{VII.47})$$

где $A = \sqrt{2\varepsilon_0 \varepsilon_2 RT}$. Для раствора 1,1-валентного электролита урав-

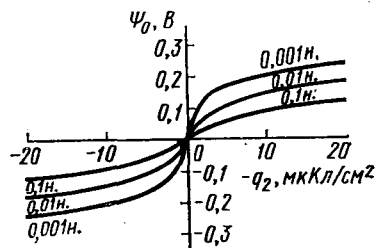


Рис. VII.23. Зависимость потенциала внешней плоскости Гельмгольца от заряда диффузного слоя для водных растворов 1,1-валентного электролита

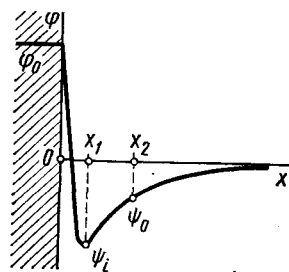


Рис. VII.24. Распределение потенциала в двойном слое в условиях перезарядки поверхности специфически адсорбированными ионами

нение (VII.47) значительно упрощается:

$$q_2 = -2A\sqrt{c} \operatorname{sh}(F\psi_0/2RT). \quad (\text{VII.48})$$

Из формулы (VII.48) следует

$$\psi_0 = \frac{2RT}{F} \operatorname{arcsh} \left(-\frac{q_2}{2A\sqrt{c}} \right) = \frac{2RT}{F} \ln \left[\sqrt{1 + \frac{q_2^2}{4A^2c}} - \frac{q_2}{2A\sqrt{c}} \right]. \quad (\text{VII.49})$$

Зависимость ψ_0 -потенциала от заряда диффузного слоя и концентрации электролита, рассчитанная по уравнению (VII.49), приведена на рис. VII.23. С ростом концентрации абсолютная величина ψ_0 -потенциала уменьшается.

Из уравнений (VII.49) и (VII.46) 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 перезарядке поверхности. Характерная зависимость потенциала от расстояния до электрода в условиях перезарядки поверхности представлена на рис. VII.24. Явление перезарядки наблюдается при адсорбции большинства поверхностно-активных анионов на положительно заряженной поверхности электрода.

Потенциал внутренней плоскости Гельмгольца (ψ_i) связан со специфической адсорбцией ионов уравнением адсорбционной изотермы. В простейшем случае полагают, что

$$A_i = \frac{q_i}{z_i F} = \beta c_i \exp(-z_i F \psi_i / RT), \quad (\text{VII.50})$$

где β — константа адсорбционного равновесия, зависящая от заряда электрода.

С другой стороны, как следует из модели Грэма — Парсонса,

для потенциала ψ_i справедливо уравнение

$$\psi_i = (q + \lambda q_1) / K_{12} + \psi_0, \quad (\text{VII.51})$$

где K_{12} — интегральная емкость пространства между внутренней и внешней плоскостями Гельмгольца. Входящая в уравнение (VII.51) величина λ представляет собой дробное число $[(1 - x_1/x_2) < \lambda < 1]$, которое характеризует дискретность специфически адсорбированных ионов. Эффект дискретности означает, что внутренняя плоскость Гельмгольца в присутствии на ней специфически адсорбированных ионов не является эквипотенциальной, т. е. не является слоем равномерно размазанного заряда (в отличие от поверхности металла и внешней плоскости Гельмгольца).

Экспериментально эффект дискретности проявляется в том, что специфическая адсорбция ионов нарастает быстрее с увеличением их объемной концентрации, нежели это следует из уравнений (VII.50) и (VII.51) при $\lambda=1$. В частности, это проявляется в более резком сдвиге потенциала нулевого заряда $E_{q=0}$ с ростом концентрации специфически адсорбирующихся ионов (эффект Есина — Маркова). Так, при высоких концентрациях бинарного электролита

$$dE_{q=0}/d \ln c_i \cong RT / (\lambda z_i F).$$

Следовательно, при 25 °С десятикратное увеличение концентрации КІ должно было бы приводить к сдвигу $E_{q=0}$ в отрицательную сторону на 58 мВ, если бы не проявлялся эффект дискретности ($\lambda=1$). Однако реальный сдвиг $E_{q=0}$ ртутного электрода в этих растворах, как впервые установили О. А. Есин и Б. Ф. Марков (1939), составляет ~ 100 мВ, т. е. $\lambda \approx 0,6$.

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 :

$$1/C = 1/C_1 + 1/C_2, \quad (\text{VII.52})$$

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.49), можно получить выражение для емкости диффузного слоя:

$$C_2 = \frac{F}{2RT} \sqrt{4A^2c + q_2^2}. \quad (\text{VII.53})$$

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.52) и (VII.53) можно рассчитать серию кривых емкости, относящихся к другим концентрациям того же электролита. На рис. VII.25 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.

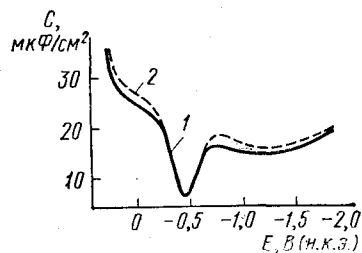


Рис. VII.25. Сопоставление экспериментальной (1) и теоретически рассчитанной (2) кривых емкости ртутного электрода в 0,001 н. NaF

оказывается справедливой формула (VII.53), в которую вместо концентрации ионов в растворе c следует подставлять концентрацию свободных носителей заряда в полупроводнике. Из-за того, что эта величина обычно мала, емкость C_3 оказывается весьма низкой ($\sim 0,01$ – 1 мкФ/см²), а потому в соответствии с формулой (VII.52a) $C \approx C_3$, т. е. емкость границы полупроводник—раствор определяется не ионной обкладкой двойного слоя, а свойствами полупроводника.

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.45) 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.20a) 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 по-

стоянной 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 $TlF + NaF$, 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 $A_{Tl^+} = 9$. Из-за электронеutrальности, 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. $z_{Tl^+}^{(адс)} = +1$, следовательно, $q_1 = +1 \cdot 9 = +9$. Свободный заряд поверхности металла $q_{св}$ согласно уравнению (VII.46) должен компенсировать заряды плотного и диффузного слоев, а потому

$$q_{св} = -q_1 - q_2 = -9 + 4 = -5.$$

В этих условиях все подводимое извне количество электричества расходуется на зарядение двойного слоя, так что полный заряд равен свободному: $q = q_{св}$. 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 ($z_i^{(адс)} = +2/3$). В этих условиях

$$q_1 = +\frac{2}{3} \cdot 9 = +6, \text{ а свободный заряд}$$

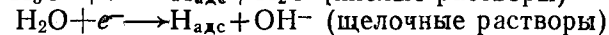
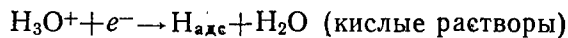
$$q_{св} = -q_1 - q_2 = -6 + 4 = -2$$

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 оставшая часть (в данном примере $1/3$) идет на частичный разряд специфически адсорбированных ионов таллия.

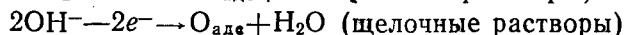
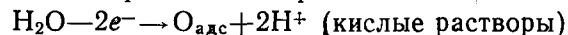
Обычные электрохимические методы изучения двойного слоя не позволяют однозначно выделить из экспериментально определяемого полного заряда q свободный заряд поверхности электрода. Именно поэтому принятая в настоящее время модель двойного электрического слоя исходит из допущения, что на электродах типа ртути, свинца и висмута $q = q_{св}$. 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. зависимости между количеством электричества, сообщенным электроду, и потенциалом электрода. Типичная кривая зарядения приведена на рис. VII.26. 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. VI.4). 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 рН, то и строение двойного электрического слоя на платиновых металлах зависит от рН раствора. Адсорбция водорода, а также

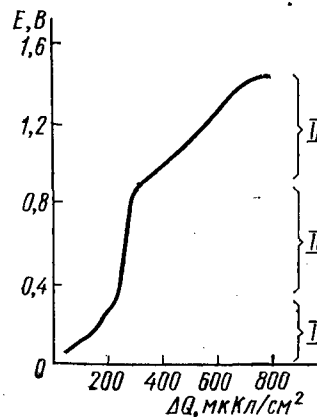


Рис. VII.26. Кривая зарядения платинового электрода в 1 н. H_2SO_4 : I — водородная область; II — область двойного слоя; III — кислородная область

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, О. А. Петрий 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 поверхности и заряда поверхности, полностью покрытой органическим веществом:

$$q = q_0(1 - \theta) + q'\theta, \quad (\text{VII.54})$$

где θ — степень заполнения поверхности органическим веществом; q_0 — значение заряда поверхности при $\theta = 0$; q' — значение q при $\theta = 1$. Интегрированием кривой емкости в чистом растворе фона рассчитывают q_0

$$q_0 = \int_0^{\phi_0} C_0 d\phi_0, \quad (\text{VII.55})$$

а для расчета q' используют формулу

$$q' = C'(\phi_0 - \phi_N), \quad (\text{VII.56})$$

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 используют изотерму Фрумкина а

$$Bc = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp(-2a\theta), \quad (\text{VII.57})$$

где B — константа адсорбционного равновесия; a — параметр межмолекулярного взаимодействия в адсорбционном слое (аттракционная постоянная). Отрицательное значение аттракционной постоянной a характеризует отталкивание между адсорбированными частицами. Отрицательные a наблюдаются при адсорбции ионов на электродах. Величины $a > 0$ указывают на притяжение между частицами адсорбата, что типично для адсорбции многих органических веществ. Если притяжение между адсорбированными ча-

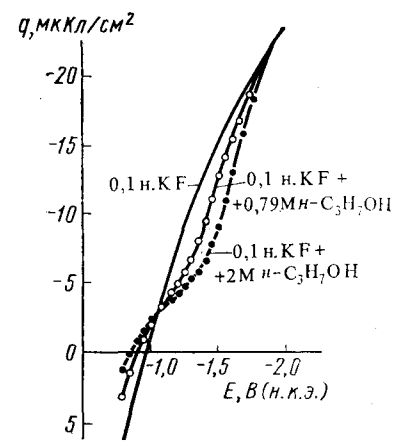


Рис. VII.27. Зависимость заряда поверхности кадмиевого электрода от его потенциала в различных растворах: точки — опыт; сплошные кривые — расчет

стицами оказывается слишком сильным, то на поверхности образуются двумерные конденсированные слои. Такое явление отмечено при адсорбции камфары, борнеола, адамантана и других органических веществ на ртутном электроде. При образовании двумерных конденсированных слоев $a > 2$.

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.19) принимает вид

$$d\sigma = -q dE - RT\Gamma_\infty \theta d \ln c. \quad (\text{VII.58})$$

Поскольку $d\sigma$ — полный дифференциал, то из уравнения (VII.58) следует, что

$$\left(\frac{\partial q}{\partial \theta}\right)_E = -RT\Gamma_\infty \left(\frac{\partial \ln c}{\partial E}\right)_\theta \quad (\text{VII.59})$$

и далее с учетом уравнения (VII.57)

$$\left(\frac{\partial q}{\partial \theta}\right)_E = RT\Gamma_\infty \frac{d \ln B}{dE} = RT\Gamma_\infty \frac{d \ln B}{d\varphi_0}. \quad (\text{VII.60})$$

Используя для нахождения производной $(\partial q / \partial \theta)_E$ соотношения (VII.54) — (VII.56), получаем

$$\frac{d \ln B}{d\varphi_0} = -\frac{q_0 + C'(\varphi_N - \varphi_0)}{RT\Gamma_\infty}, \quad (\text{VII.61})$$

что после интегрирования в пределах от $\varphi_0 = 0$ до φ_0 дает

$$B = B_0 \exp \left[-\frac{\int_0^{\varphi_0} q_0 d\varphi_0 + C' \varphi_0 \left(\varphi_N - \frac{\varphi_0}{2} \right)}{RT\Gamma_\infty} \right], \quad (\text{VII.62})$$

где B_0 — значение B при $\varphi_0 = 0$.

При помощи уравнений (VII.57) и (VII.62) можно рассчитать зависимость θ от потенциала электрода при различных концентрациях органического вещества, а затем по формуле (VII.54) рассчитать соответствующие кривые заряда. На рис. VII.27 сопоставлены теоретически рассчитанные q, E -кривые с полученными интегрированием экспериментальных кривых емкости кадмиевого электрода в 0,1 н. KF с различными добавками n -пропилового спирта. Хорошее согласование расчетных и опытных данных 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 неприменимы.

ГЛАВА VIII. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

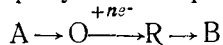
VIII.1. Общая характеристика электрохимических процессов

Если через электрохимическую цепь протекает электрический ток I , то напряжение на концах цепи E_I не равно ее ЭДС, 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 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 КПД 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 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, с целью регулирования скорости электродных процессов. Эта задача чрезвычайно важна, поскольку уменьшение поляризации при заданной плотности тока позволяет существенно повысить КПД 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 подходит к электроду, затем произойдет 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 новой порции 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 пузырьков 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 продукту реакции находится 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.

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. VIII.1). 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 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 протекания воды из сосуда A в

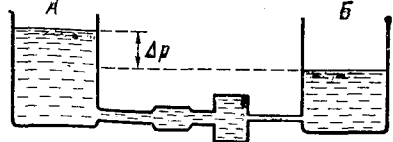


Рис. VIII.1. Гидродинамическая модель многостадийной электрохимической реакции

определенную стадию электрохимического процесса. Скорость протекания 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. VII.3), 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 электрохимического процесса, необходимо определить лимитирующую стадию и знать закономерности, которым она подчиняется.

VIII.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, 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 кинети-

ки, 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 приэлектродного пространства 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.

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. поток диффузии, определяется формулой

$$j_x = -D \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (\text{VIII.1})$$

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

$$i = -nF(j_x)_{x=0} = nFD \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0}. \quad (\text{VIII.2})$$

* Это справедливо, если можно пренебречь переносом полярных нейтральных молекул растворителя вместе с сольватными оболочками ионов, возникающих или исчезающих в результате реакции.

Знак «—» перед $nF(j_x)_{x=0}$ 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 электродных процессов — 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 диффузионный слой, 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 1-го рода, то

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_i^s. \quad (\text{VIII.3})$$

Если же электродный процесс типа $O + ne^- \rightleftharpoons R$ 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 вызывает сдвиг потенциала от его равновесного значения E_p . Например, для электрода 1-го 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 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 c_i^s представляет собой концентрацию вещества i на границе диффузионного слоя и диффузной части двойного слоя. Если, однако, концентрация электролита фона $\geq 0,1$ г-экв/л, то толщина диффузной части двойного слоя существенно меньше толщины диффузионного слоя и ошибка, вносимая допущением $c_i^s = c_i(x=0)$, оказывается незначительной.

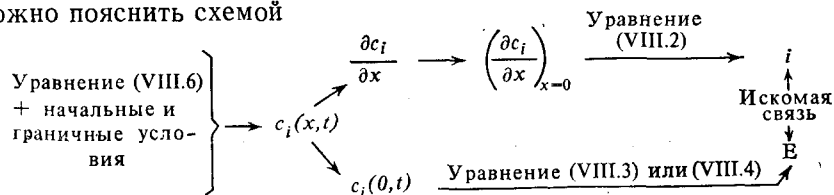
Таким образом, первое и второе основные уравнения диффузионной кинетики связывают ток и концентрационную поляризацию с распределением концентрации реагирующих веществ вблизи поверхности электрода. Чтобы найти это распределение, необходимо решить дифференциальное уравнение (или систему дифференциальных 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 поляризационная характеристика электродного процесса. 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. VIII.2. Серебряный электрод втянут 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, уменьшает естественную и устраняет 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

$$\frac{d c_i}{d x} = \text{const} = \frac{c_i^0 - c_i^s}{\delta} \quad (\text{VIII.7})$$

Подставив уравнение (VIII.7) в уравнение (VIII.2), получаем

$$i = n F D_i \frac{c_i^0 - c_i^s}{\delta} \quad (\text{VIII.8})$$

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

$$i_d = n F D_i c_i^0 / \delta \quad (\text{VIII.9})$$

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 зависимость i от ΔE в явном виде:

$$i = i_d \left[1 - \exp \left(- \frac{nF}{RT} \Delta E \right) \right] \quad (\text{VIII.12})$$

Из уравнения (VIII.12) следует, что при $\Delta E = 0$ $i = 0$; при больших отрицательных ΔE ток $i \rightarrow i_d$, а при малых отклонениях от равновесия, когда $|\Delta E| \ll \frac{RT}{nF}$,

$$i \approx i_d \left(1 - 1 - \frac{nF}{RT} \Delta E \right) = - \frac{i_d n F}{RT} \Delta E \quad (\text{VIII.13})$$

Наконец, при больших положительных ΔE согласно уравнению (VIII.12) следует ожидать неограниченного экспоненциального

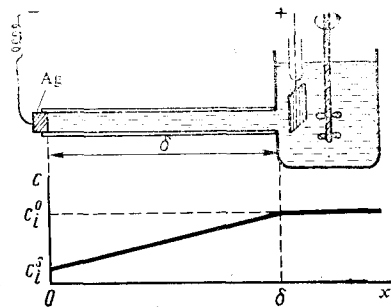


Рис. VIII.2. Схема ячейки и распределения концентрации реагирующего вещества в диффузионном слое при стационарной диффузии

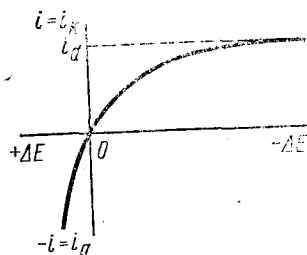


Рис. VIII.3. Зависимость тока от концентрационной поляризации при разряде ионов металла на одном-менном металле

роста анодного тока *. Общий вид поляризационной кривой, рассчитанной по уравнению (VIII.12), представлен на рис. VIII.3. 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 проведение электродного процесса в условиях стационарной диффузии без размешивания (см. рис. VIII.2) трудно осуществимо. 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 при первом способе осуществления электродного процесса большую роль играет метод вращающегося дискового электрода, а при втором способе — полярографический метод и группа релаксационных методов.

VIII.3. Метод вращающегося дискового электрода

Рабочей частью вращающегося дискового электрода (рис. VIII.4) служит металлический диск, который впрессован (или впаён) 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 проинтегрировать эту функцию, а затем частное значение производной $(\partial c_i / \partial x)_{x=0}$ подставить в уравнение (VIII.2), то получается формула

$$i = 0,62nFD_i^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}(c_i^0 - c_i^s), \quad (\text{VIII.14})$$

где ω — угловая скорость вращения электрода; ν — кинематическая вязкость раствора. Коэффициент 0,62 соответствует размерностям $[i] = \text{A}/\text{m}^2$; $[D_i] = [\nu] = \text{m}^2/\text{c}$; $[c_i] = \text{моль}/\text{m}^3$ и $[\omega] = \text{рад}/\text{c}$. 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 завывают измеряемые токи, согласие формулы (VIII.14) с экспериментальными данными оказывается даже еще лучше ($\sim 1\%$).

При больших катодных поляризациях, когда $c_i^s \rightarrow 0$, ток достигает своего предельного значения:

$$i_d = 0,62nFD_i^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}c_i^0. \quad (\text{VIII.15})$$

Разделив уравнение (VIII.14) на (VIII.15), снова получим формулу (VIII.10), а затем уравнение поляризационной кривой (VIII.12). Таким образом, размешивание электролита не нарушает формы поляризационной кривой в условиях лимитирующей стадии массо-

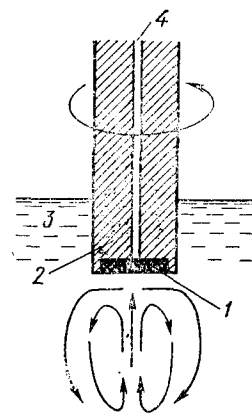


Рис. VIII.4. Схема вращающегося дискового электрода: 1 — металлический диск; 2 — изолирующая оболочка электрода; 3 — раствор; 4 — токоотвод

* По условию выбора знаков анодный ток соответствует отрицательным значениям i .

переноса, но значительно повышает изменяемые токи и резко сокращает время установления стационарного состояния (от 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 наблюдается 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 $i_{пр}$ при заданном потенциале электрода. Действительно,

$$i_{пр} = k(c_i^0)^p, \quad (\text{VIII. 16})$$

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

$$\frac{i}{i_{пр}} = \left(1 - \frac{i}{i_d}\right)^p = \left(1 - \frac{i}{a\sqrt{\omega}}\right)^p, \quad (\text{VIII.18})$$

где $a = 0,62nFD_i^{2/3}\nu^{-1/6}c_i^0$. Уравнение (VIII.18) можно переписать в логарифмической форме:

$$\lg i = \lg i_{пр} + p \lg \left(1 - \frac{i}{a\sqrt{\omega}}\right). \quad (\text{VIII.19})$$

Согласно уравнению (VIII.19) зависимость $\lg i$ от $\lg \left(1 - \frac{i}{a\sqrt{\omega}}\right)$ представляет собой прямую линию, наклон которой дает порядок реакции p , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $\lg i_{пр}$.

В 1958 г. А. Н. Фрумкин и Л. Н. Некрасов предложили новый вариант вращающегося электрода — вращающийся дисковый электрод с кольцом (рис. VIII.5). Электрический 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 вы-

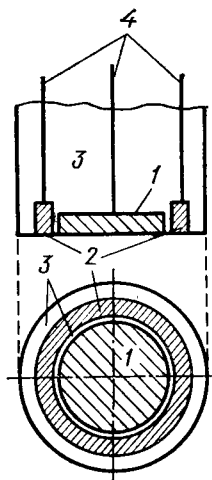


Рис. VIII.5. Рабочая часть вращающегося дискового электрода с кольцом в разрезе и с торца:

1 — диск; 2 — кольцо; 3 — тефлоновая оболочка; 4 — токоотводы

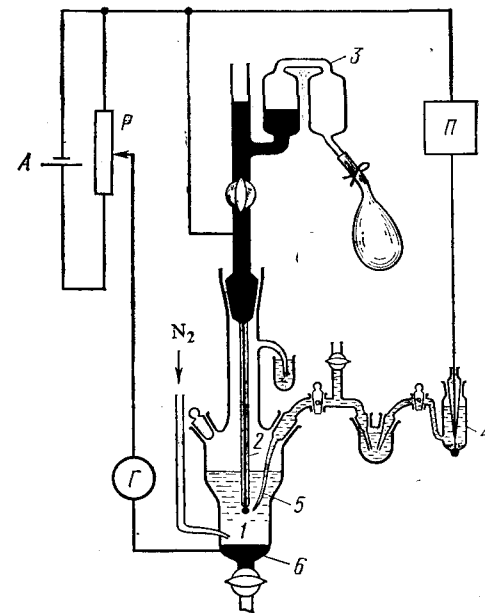


Рис. VIII.6. Принципиальная схема полярографической установки:

A — аккумулятор; P — делитель напряжения; П — потенциометр; Г — гальванометр; 1 — растущая ртутная капля; 2 — капилляр; 3 — система для регулирования высоты ртутного столба; 4 — электрод сравнения; 5 — раствор электролита; 6 — вспомогательный ртутный электрод

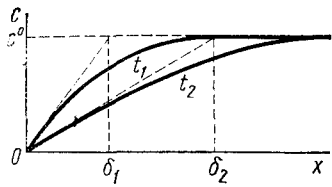


Рис. VIII.7. Распределение концентрации реагирующего вещества у поверхности электрода при постоянном потенциале для моментов t_1 и t_2 после начала электролиза ($t_1 < t_2$): δ_1 и δ_2 — эффективные толщины диффузионных слоев

завить их природу. Такая информация оказывается чрезвычайно важной при изучении кинетики и механизма сложных многостадийных электрохимических реакций.

VIII.4. Полярографический метод

В полярографическом методе применяется ртутный капельный электрод (рис. VIII.6). 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 полярограммой. 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), справедливое для большого плоского 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), получаем

$$i = nFD_i \frac{c_i^0 - c_i^s}{\sqrt{\pi D_i t}}. \quad (\text{VIII.21})$$

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. VIII.7, на котором приведены рассчитанные по урав-

нению (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, 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 °С, когда $\rho = 13,534 \cdot 10^3$ кг/м³, 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 средний ток 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 .

$$c_O^s/c_R^s = (D_R/D_O)^{1/2} (\bar{I}_d - \bar{I})/\bar{I}, \quad (\text{VIII.29})$$

где \bar{I}_d — средний предельный диффузионный ток, текущий на ртутный капельный электрод, равный

$$\bar{I}_d = 6,29 \cdot 10^{-3} n F D_O^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} c_O^0, \quad (\text{VIII.30})$$

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. Решив уравнение (VIII.31) относительно тока, получаем соотношение

$$\bar{I} = \frac{\bar{I}_d}{1 + \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E_{1/2}) \right]}, \quad (\text{VIII.32})$$

называемое уравнением обратимой катодной полярографической волны Гейровского—Ильковича. Полярограмма, рассчитанная по этому уравнению, представлена на рис. VIII.8. При $E = E_{1/2}$ $I = \bar{I}_d/2$; при $E \gg E_{1/2}$ $I \rightarrow 0$, а при $E \ll E_{1/2}$ ток $I \rightarrow \bar{I}_d$. Таким образом, по опытной полярограмме можно определить потенциал полуволны и средний предельный диффузионный ток. Поскольку $E_{1/2}$ характеризует исследуемую систему, а \bar{I}_d пропорционален объемной концентрации реагирующего вещества, 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 ($10^{-4} \div 10^{-5}$ моль/л) и применим к многокомпонентным системам. Полярограмма таких систем представляет собой многоступенчатую кривую (рис. VIII.9), и каждая ее ступенька дает качественную и количественную характеристики 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 кап-

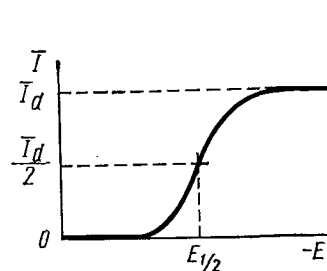


Рис. VIII.8. Идеальная форма полярограммы:
 \bar{I}_d — средний предельный диффузионный ток; $E_{1/2}$ — потенциал полуволны

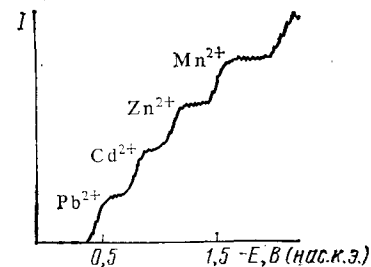


Рис. VIII.9. Полярограмма раствора, содержащего 10^{-3} г-экв/л Pb^{2+} ; Cd^{2+} ; Zn^{2+} ; Mn^{2+} в присутствии 1 н. KCl

ли $Q_\tau = m\tau$, а потому $\tau = Q_\tau/m$ и из уравнения (VIII.30) следует, что средний предельный 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 среднего 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 3-го рода связаны с неравновесной адсорбцией органических веществ, образующих на поверхности ртути конденсированные слои [в уравнении изотермы (VII.57) $a > 2$]; при этом максимальное значение тока соответствует потенциалам, при которых заполнение поверхности органическим веществом составляет $0,3 \div 0,5$.

Максимумы вызваны тангенциальными движениями ртутной поверхности, приводящими к размешиванию раствора и усилению доставки реагирующего вещества к электроду. Тангенциальные движения, вызывающие максимумы 1-го и 3-го рода, обусловлены

разницей в пограничных натяжениях различных участков капли вследствие либо неравномерной поляризации электрода (максимумы 1-го рода), либо неравномерной адсорбции на нем органического вещества в неравновесных условиях (максимумы 3-го рода). Максимумы 2-го рода вызываются механическим размещением ртути: струя ртути движется вертикально вниз до дна капли, а затем загибается. Максимумы можно устранить добавлением в раствор органических веществ, которые хорошо адсорбируются на ртути в широкой области потенциалов и для которых значение аттракционной постоянной в уравнении (VII.57) $a < 2$. Эффект подавления полярографических максимумов при адсорбции органических веществ используется для контроля загрязнения воды и водных растворов различными органическими соединениями в очень малых концентрациях. Теория полярографических максимумов была развита в работах А. Н. Фрумкина и его школы.

VIII.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 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. Фрумкиным, 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 равно 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 .

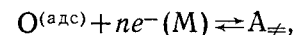
Рассмотрим скорость прямого процесса реакции (A). Согласно теории абсолютных скоростей реакций скорость химического процесса v определяется частотным фактором kT/h (k —константа Больцмана, h —постоянная Планка), трансмиссионным коэффициентом κ и концентрацией активированного комплекса c_{\neq} :

$$v = (kT/h) \kappa c_{\neq} \quad (VIII.36)$$

Чтобы использовать уравнение (VIII.36) для реальной электрохимической системы, в которой протекает прямая реакция (A), умножим числитель и знаменатель на коэффициент активности активированного комплекса γ_{\neq} и на активность вещества O в адсорбированном состоянии $a_O^{(адс)}$. Выражая скорость прямого процесса реакции (A) в электрических единицах ($\vec{i} = nFv$) и учитывая, что $a_{\neq} = c_{\neq} \gamma_{\neq}$, из уравнения (VIII.36) получаем

$$\vec{i} = nF (kT/h) \kappa \frac{a_O^{(адс)}}{\gamma_{\neq}} \frac{a_{\neq}}{a_O^{(адс)}} \quad (VIII.37)$$

Теория абсолютных скоростей реакций предполагает наличие равновесия между исходным состоянием (вещество O в адсорбционном слое и n электронов в металле) и активированным комплексом A_{\neq} :



условие которого можно записать в виде

$$\bar{\mu}_O^{(адс)} + n\bar{\mu}_e^M = \bar{\mu}_{\neq} \quad (VIII.38)$$

Поскольку активность электронов в данном металле постоянна, т. е. $\vec{\mu}_e^M = \vec{\mu}_e^{0(M)}$, а $\vec{\mu}_O^{(адс)} = \vec{\mu}_O^{0(адс)} + RT \ln na_O^{(адс)}$ и $\vec{\mu}_R = \vec{\mu}_R^0 + RT \ln a_R$, из уравнения (VIII.38) следует

$$a_{\neq}/a_O^{(адс)} = \exp(-\Delta\vec{G}_{\neq}^0/RT), \quad (\text{VIII.39})$$

где $\Delta\vec{G}_{\neq}^0 = \vec{\mu}_{\neq}^0 - \vec{\mu}_O^{0(адс)} - n\vec{\mu}_e^{0(M)}$ — стандартная свободная электрхимическая энергия активации прямого процесса (А), содержащая как химическую, так и электрическую составляющие. Подставляя уравнение (VIII.39) в (VIII.37), находим

$$\vec{i} = nF \frac{kT}{h} \kappa \frac{a_O^{(адс)}}{\gamma_{\neq}} \exp\left(-\frac{\Delta\vec{G}_{\neq}^0}{RT}\right). \quad (\text{VIII.40})$$

Аналогичным способом для скорости обратного процесса реакции (А) можно записать

$$\vec{i} = nF \frac{kT}{h} \kappa \frac{a_R^{(адс)}}{\gamma_{\neq}} \exp\left(-\frac{\Delta\vec{G}_{\neq}^0}{RT}\right). \quad (\text{VIII.41})$$

Свяжем γ_{\neq} с коэффициентами активности $\gamma_O^{(адс)}$ и $\gamma_R^{(адс)}$ веществ О и R в адсорбированном состоянии. Предположим, что к электрохимическим реакциям, как и к химическим, в том числе и к реакциям с переносом заряда между ионами, применимо соотношение Брэнстеда. Это означает, что для однотипных реакций изменение стандартной свободной энергии активации ΔG_{\neq}^0 составляет некоторую долю α ($\alpha \leq 1$) от соответствующего изменения стандартной свободной энергии элементарного акта этой реакции ΔG^0 : $(\delta\Delta G_{\neq}^0) = \alpha\delta(\Delta G^0)$. Рассмотрим протекание электрохимической реакции сначала в идеальном растворе, когда все $\gamma=1$, а затем в реальном. Эти два случая характеризуются несколько различными ΔG^0 , но к обоим применимо соотношение Брэнстеда. При переходе от идеального к реальному раствору изменение ΔG^0 определяется соотношением $\delta(\Delta G^0) = RT \ln [\gamma_R^{(адс)}/\gamma_O^{(адс)}]$. Аналогично $\delta(LG_{\neq}) = RT \ln [\gamma_{\neq}/\gamma_O^{(адс)}]$ и, следовательно, $\gamma_{\neq} = [\gamma_R^{(адс)}]^\alpha [\gamma_O^{(адс)}]^{1-\alpha}$ (Л. И. Кришталик). Величина α , которая должна удовлетворять условию $0 \leq \alpha \leq 1$, получила название коэффициента переноса. В общем случае для расчета $a_i^{(адс)}$ и $\gamma_i^{(адс)}$ необходимо использовать изотермы совместной адсорбции компонентов раствора. Однако если заполнение поверхности электрода этими компонентами мало ($\theta_i \ll 1$), то в первом приближении вос-

пользуемся изотермами Генри и запишем уравнения (VIII.40) и (VIII.41) в виде

$$\vec{i} = nF \vec{k} c_O^{(адс)} \exp(-\Delta\vec{G}_{\neq}^0/RT), \quad (\text{VIII.42})$$

$$\vec{i} = nF \vec{k}_R c_R^{(адс)} \exp(-\Delta\vec{G}_{\neq}^0/RT), \quad (\text{VIII.43})$$

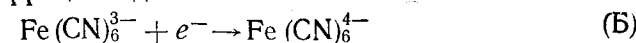
где \vec{k} и \vec{k}_R — константы скорости прямого и обратного процессов реакции (А); $c_i^{адс}$ — концентрации реагирующих веществ в адсорбированном состоянии, т. е. в плотной части двойного электрического слоя или на границе между плотным и диффузным слоями. Если потенциал в том месте, где находится реагирующая частица, обозначить через ψ_1^* , то $c_i^{(адс)}$ можно рассчитать по формуле Больцмана

$$c_i^{(адс)} = c_i^0 \exp\left(\frac{g_i - z_i F \psi_1}{RT}\right), \quad (\text{VIII.44})$$

где g_i — некулоновская составляющая стандартной свободной энергии десорбции компонента i ; $z_i F \psi_1$ — электростатическая энергия адсорбции этого компонента.

Для расчета энергии активации рассмотрим зависимость потенциальной энергии системы от пути реакции (рис. VIII.10). При этом $\Delta\vec{G}_{\neq}^0$ представляет собой потенциальную энергию промежуточного состояния (точка А) относительно нулевого уровня начального состояния, а $\Delta\vec{G}_{\neq}^0$ — также потенциальную энергию промежуточного состояния, но относительно нулевого уровня конечного состояния. Под путем реакции понимаются 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 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 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

* 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.

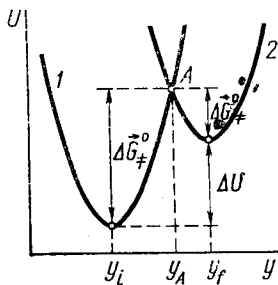


Рис. VIII.10. Зависимость потенциальной энергии реагирующего вещества (1) и продукта реакции (2) от обобщенной координаты растворителя

растворителя является одним из определяющих факторов в ходе элементарного акта заряда, 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. рис. VIII.10, точка A), то появляется вероятность квантово-механического (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 квантово-механического 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 варьировать в широком интервале, изменяя потенциал электрода.

изменяется, концепция растяжения химических связей не может быть 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

Анализ потенциальных кривых для реакции (A) показывает, что равновесный энергетический уровень начального состояния (окисленной формы O и n электронов в металле) оказывается тем ниже, чем больше сумма $g_0 + nF(E - \psi_1)$, а равновесный энергетический уровень конечного состояния (восстановленной формы R) тем ниже, чем больше g_R . Таким образом, изменение разницы этих уровней

$$\delta(\Delta U) = \delta[g_0 + nF(E - \psi_1) - g_R]. \quad (\text{VIII.45})$$

Из теории реорганизации растворителя следует, что изменение энергии активации равно

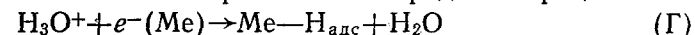
$$\delta(\Delta G_{\neq}^{\ddagger}) = \alpha \delta(\Delta U), \quad (\text{VIII.46})$$

где α — коэффициент переноса.

Уравнение (VIII.46) 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 (B) и (Г) оказываются 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.45) и (VIII.46) следует

$$\Delta G_{\neq}^{\ddagger} = \Delta G_{0\neq}^{\ddagger} + \alpha(g_0 - g_R) + nF(E - \psi_1), \quad (\text{VIII.47})$$

где $\Delta G_{0\neq}^{\ddagger}$ — стандартное значение энергии активации. После подстановки соотношений (VIII.44) и (VIII.47) в уравнение (VIII.42) получается выражение для тока прямого процесса:

$$\vec{i} = nF c_0^0 k_s^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)g_0 + \alpha g_R}{RT}\right] \exp\left[\frac{(\alpha n - z_0)F\psi_1}{RT}\right] \exp\left[-\frac{\alpha nFE}{RT}\right], \quad (\text{VIII.48})$$

где $k_s^0 = \vec{k} \exp(-\Delta G_{0\neq}^{\ddagger}/RT)$ — абсолютная гетерогенная константа скорости электрохимической реакции. Таким образом, из уравнения (VIII.48) следует, что кроме обычных переменных химической кинетики в электрохимической кинетике появляются еще две пе-

* Переход от уравнения (VIII.46) к той же форме соотношения Брэнстеда, которая использована выше, возможен при условии, что все изменения энтропии либо сохраняются постоянными, либо пропорциональны соответствующим тепловым эффектам.

ременные — электронный потенциал E и потенциал в точке, где находится центр реагирующей частицы (ψ_1 -потенциал). Последний является сложной функцией потенциала E , состава раствора, природы электрода и определяет влияние строения двойного электрического слоя на скорость электродного процесса.

Согласно теории реорганизации растворителя константа k_s^0 зависит только от электродного процесса и природы растворителя, но не зависит от металла электрода. Множитель $\exp\left[\frac{(1-\alpha)g_O + \alpha g_R}{RT}\right]$ показывает, 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

$$k_s = k_s^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)g_O + \alpha g_R}{RT}\right], \quad (\text{VIII.49})$$

которая характеризует скорость стадии разряда — ионизации с учетом специфического взаимодействия реагирующих веществ и продуктов реакции с поверхностью электрода. Поэтому константа k_s зависит также и от металла электрода. Множитель $\exp\left[\frac{(\alpha n - z_O)F\psi_1}{RT}\right]$ отражает влияние строения двойного электрического слоя на скорость стадии разряда, причем характер этого влияния зависит от соотношения знаков z_O и ψ_1 . Величина

$$k_s^{(\text{изм})} = k_s \exp\left[\frac{(\alpha n - z_O)F\psi_1}{RT}\right] \quad (\text{VIII.50})$$

называется измеряемой или кажущейся константой скорости электрохимической реакции. С учетом соотношений (VIII.49) и (VIII.50) уравнение (VIII.48) можно записать в виде

$$\vec{i} = nFk_s^{(\text{изм})}c_O^0 \exp\left(-\frac{\alpha nFE}{RT}\right), \quad (\text{VIII.51})$$

Для скорости обратного процесса \vec{i} получается выражение

$$\vec{i} = nFk_s^{(\text{изм})}c_R^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)nFE}{RT}\right] \quad (\text{VIII.52})$$

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

$$i = \vec{i} - \overleftarrow{i} = i_0 \left[\frac{\vec{i}(E)}{\vec{i}(E_p)} - \frac{\overleftarrow{i}(E)}{\overleftarrow{i}(E_p)} \right] = i_0 \left\{ \exp\left[\frac{\alpha nF(E_p - E)}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF(E_p - E)}{RT}\right] \right\}$$

и, следовательно,

$$i = i_0 \left\{ \exp\left[\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right] \right\}. \quad (\text{VIII.53})$$

Так как согласно уравнению (VIII.51)

$$i_0 = \vec{i}(E_p) = nFk_s^{(\text{изм})}c_O^0 \exp\left(-\frac{\alpha nFE_p}{RT}\right),$$

а по уравнению Нернста равновесный потенциал, отсчитанный от стандартного потенциала той же самой реакции, равен

$$E_p = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O^0}{c_R^0}, \text{ то}$$

$$i_0 = nFk_s^{(\text{изм})}(c_O^0)^{1-\alpha}(c_R^0)^\alpha \quad (\text{VIII.54})$$

или

$$i_0 = nFk_s^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)g_O + \alpha g_R}{RT}\right] \exp\left[\frac{(\alpha n - z_O)F\psi_1}{RT}\right] (c_O^0)^{1-\alpha}(c_R^0)^\alpha. \quad (\text{VIII.55})$$

Соотношения (VIII.53) и (VIII.55) являются основными уравнениями теории замедленного разряда. Рассмотрим более подробно два частных случая уравнения (VIII.53), предполагая, что α и ψ_1 не зависят от η .

1. При $|\eta| \ll \frac{RT}{F} \cong 25 \text{ мВ}$ экспоненты можно разложить

в ряды и, ограничившись двумя первыми членами разложения, получить соотношение

$$i \approx i_0 \frac{nF}{RT} \eta$$

или

$$\eta \approx \frac{RT}{nF} \frac{i}{i_0}. \quad (\text{VIII.56})$$

Таким образом, при малых перенапряжениях поляризационная характеристика электродного процесса, лимитируемого стадией разряда — ионизации, линейна. Соотношение (VIII.56) внешне аналогично закону Ома. Величина $\theta = \frac{RT}{i_0 nF}$ называется сопротивлением стадии разряда — ионизации.

Из уравнения (VIII.56) 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.

Отметим, что линейная зависимость между током и перенапряжением при малых $|\eta|$ представляет собой частный случай общего линейного соотношения между скоростью и сродством реакции в термодинамике необратимых процессов, причем для электродной реакции, сопровождающейся переносом n электронов, роль сродства реакции играет величина $nF\eta$.

2. При $\eta \gg \frac{RT}{nF}$ можно пренебречь второй экспонентой в уравнении (VIII.53) и тогда

$$i \approx i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right)$$

или

$$\eta \approx -\frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln i. \quad (\text{VIII.57})$$

Если ввести обозначения $a = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0$ и $b = \frac{2,303RT}{\alpha n F}$, то уравнение (VIII.57) можно представить в виде

$$\eta = a + b \lg i. \quad (\text{VIII.58})$$

Зависимость типа (VIII.58) была впервые получена И. Тафелем (1905) при изучении выделения водорода из водных растворов кислот и называется уравнением Тафеля. По наклону тафелевской прямой (прямой 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.

Любопытен тот факт, что для выделения водорода на ртутном электроде постоянство величины α , т. е. наклона тафелевской прямой, выполняется в чрезвычайно широком диапазоне перенапряжений, около 1,5 В, что соответствует изменению скорости реакции на 11—12 порядков. В химической кинетике не существует примера процесса, параметры которого сохранялись бы постоянными в столь широком интервале скоростей. Это различие в поведении химических и электродных реакций, как и факт постоянства α для реакции выделения водорода, не получило еще однозначного теоретического истолкования.

При больших отрицательных перенапряжениях ($-\eta \gg \frac{RT}{F}$) из уравнения (VIII.53) также вытекает уравнение Тафеля:

$$\eta = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i_0 - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln |i|. \quad (\text{VIII.59})$$

Большие положительные η соответствуют преимущественному протеканию процесса электровосстановления ($O + ne^- \rightarrow R$), а большие отрицательные η (анодные перенапряжения) — преимущественному протеканию процесса электроокисления ($R - ne^- \rightarrow O$).

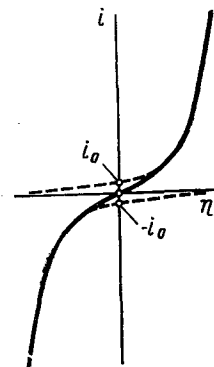


Рис. VIII.11. Поляризационная кривая стадии разряда — ионизации при $\alpha = 0,5$ и $\psi_1 = \text{const}$

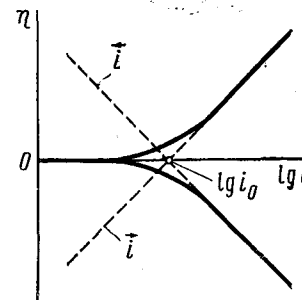


Рис. VIII.12. Поляризационная кривая стадии разряда — ионизации при $\alpha = 0,5$ и $\psi_1 = \text{const}$ в полулогарифмических координатах

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. VIII.11). Поляризационную характеристику удобно представить в полулогарифмическом масштабе (рис. VIII.12). При таком изображении участки, отвечающие большим катодным и анодным перенапряжениям, прямые и их экстраполяция до $\eta = 0$ позволяет определить ток обмена. Ток обмена можно найти и независимым способом. Например, ток обмена процесса $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(Hg)$ определяют, используя амальгаму цинка, содержащую радиоактивный изотоп, 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.

Как и для обычных химических процессов, скорость электродных реакций зависит от температуры, и эта зависимость может быть использована для определения энергии активации. Чтобы найти энергию (точнее теплоту) активации W^\ddagger , аналогичную энергии активации обычных химических реакций, в случае электродного процесса необходимо было бы поддерживать постоянными не только обычные независимые переменные — давление, концентрацию реагирующего вещества, но и величину отдельного скачка потенциала $\Delta_p^M \varphi$;

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{\Delta_p^M \varphi} = W^\ddagger / RT^2. \quad (\text{VIII.60})$$

Так как нельзя непосредственно измерить отдельный скачок потенциала и контролировать его постоянство, то невозможно экспериментально определить W^\ddagger , называемую идеальной энергией активации.

На опыте можно найти зависимость скорости реакции от температуры при постоянном перенапряжении η и определить реальную энергию активации A^\ddagger электродного процесса:

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_\eta = A^\ddagger / RT^2. \quad (\text{VIII.61})$$

М. И. Темкин показал, что между W^\ddagger и A^\ddagger существует следующая простая зависимость:

$$A^\ddagger = W^\ddagger - \alpha Q, \quad (\text{VIII.62})$$

где Q — скрытая равновесная теплота электродного процесса (теплота, поглощенная при равновесном потенциале при превращениях стехиометрических количеств реагентов).

Зависимость A^\ddagger и W^\ddagger от перенапряжения можно найти, воспользовавшись уравнениями (VIII.61) и (VIII.57). Дифференцируя последнее уравнение по T при $\eta = \text{const}$ с учетом того, что $a = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln i_0$ также является некоторой функцией температуры, получаем

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_\eta = \frac{\alpha nF}{RT^2} a - \frac{\alpha nF}{RT} \frac{da}{dT} - \frac{\alpha nF}{RT^2} \eta. \quad (\text{VIII.63})$$

Подставляя уравнение (VIII.63) в (VIII.61), находим

$$A^\ddagger = \alpha nF a - \alpha nFT \frac{da}{dT} - \alpha nF \eta = A_0^\ddagger - \alpha nF \eta, \quad (\text{VIII.64})$$

где A_0^\ddagger — значение A^\ddagger при $\eta = 0$. Аналогичная зависимость может быть получена и для W^\ddagger :

$$W^\ddagger = W_0^\ddagger - \alpha nF \eta. \quad (\text{VIII.65})$$

Из уравнений (VIII.64) и (VIII.65), относящихся к катодному процессу, следует, что при достаточно большом η энергия активации катодной реакции обращается в нуль. Дальнейшее увеличение η не приводит к изменению скорости процесса, что эквивалентно $\alpha = 0$. Процессы с $W^\ddagger = 0$ и $\alpha = 0$ получили название безактивационных.

Очевидно, что при достаточно низком перенапряжении катодного процесса будет достигаться нулевая энергия активации анодного процесса, т. е. анодный процесс становится безактивационным. При этом $1 - \alpha = 0$ и $\alpha = 1$. Энергия активации при $\alpha = 1$ оказывается равной теп-

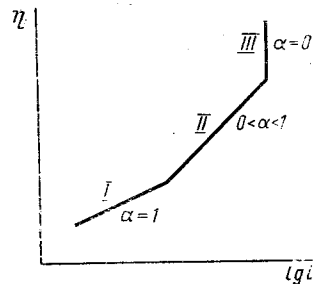


Рис. VIII.13. Поляризационная кривая в широком интервале перенапряжений: I — область безбарьерного разряда; II — область обычного разряда; III — область безактивационного разряда

лоте элементарного акта. Такие процессы были названы безбарьерными (Л. И. Кристаллик).

Таким образом, существуют три типа электродных процессов, медленной стадией которых является стадия разряда: безбарьерные ($\alpha = 1$), обычные ($0 < \alpha < 1$) и безактивационные ($\alpha = 0$). Поэтому поляризационная кривая катодного процесса в полном виде выглядит так, как это представлено на рис. VIII.13.

VIII.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:

$$i = \vec{i}_{\text{см}} - \overleftarrow{i}_{\text{см}}.$$

Но отличие токов $\vec{i}_{\text{см}}$ и $\overleftarrow{i}_{\text{см}}$ от прямого (\vec{i}) и обратного (\overleftarrow{i}) токов стадии разряда — ионизации 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,

$$i = \vec{i} \frac{c_O^s}{c_O^0} - \overleftarrow{i} \frac{c_R^s}{c_R^0} = i_0 \left\{ \frac{c_O^s}{c_O^0} \frac{\vec{i}(E)}{\vec{i}(E_p)} - \frac{c_R^s}{c_R^0} \frac{\overleftarrow{i}(E)}{\overleftarrow{i}(E_p)} \right\} = i_0 \left\{ \frac{c_O^s}{c_O^0} \exp \left[\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] - \frac{c_R^s}{c_R^0} \exp \left[-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT} \right] \right\}, \quad (\text{VIII.66})$$

где η — смешанное перенапряжение, обусловленное как концентрационной поляризацией, так и медленностью стадии разряда — ионизации. Входящие в уравнение (VIII.66) концентрации c_O^s и c_R^s являются некоторыми функциями потенциала и времени. Для определения этих функций используются закономерности диффузионной кинетики. В условиях стационарной диффузии отношения c_O^s/c_O^0 и c_R^s/c_R^0 можно выразить с помощью соотношений вида (VIII.10). Тогда уравнение (VIII.66) принимает форму неявной зависимости i от η :

$$i = i_0 \left\{ \left(1 - \frac{i}{i_d^{(O)}} \right) \exp \left[\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] - \left(1 - \frac{i}{i_d^{(R)}} \right) \exp \left[-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT} \right] \right\}, \quad (\text{VIII.67})$$

где $i_d^{(O)}$ и $i_d^{(R)}$ — предельные диффузионные токи по веществам O и R. Рассчитанные по уравнению (VIII.67) поляризационные кривые

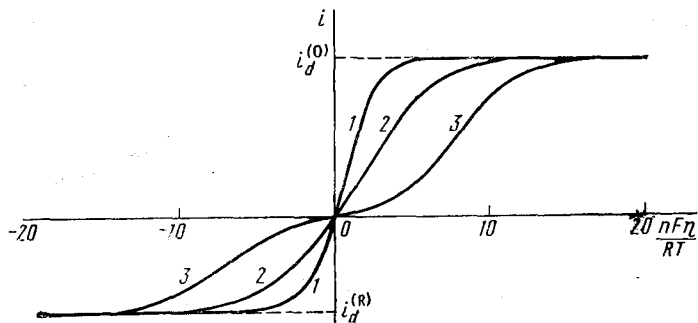


Рис. VIII.14. Поляризационные кривые, рассчитанные по уравнению (VIII.67), при $\alpha=0,5$ и различных значениях тока обмена: 1 — $i_0 \rightarrow \infty$; 2 — $i_0 = 0,2i_d^{(O)}$; 3 — $i_0 = 0,02i_d^{(O)}$; $i_d^{(R)} = -0,6i_d^{(O)}$

при $\alpha=0,5$ и различных значениях тока обмена приведены на рис. VIII.14. Если $i_0 \rightarrow \infty$, то получается обратимая катодно-анодная волна (кривая 1), свойства которой определяются закономерностями диффузионной кинетики. При небольших отклонениях от обратимости уравнение (VIII.67) удобно преобразовать к виду

$$\ln i - \ln \left[\left(1 - \frac{i}{i_d^{(O)}} \right) - \left(1 - \frac{i}{i_d^{(R)}} \right) \exp \left(-\frac{nF\eta}{RT} \right) \right] = \ln i_0 + \frac{\alpha nF}{RT} \eta. \quad (\text{VIII.68})$$

Как следует из уравнения (VIII.68), зависимость его левой части от η должна давать прямую линию, наклон которой определяет коэффициент переноса α , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, — ток обмена i_0 .

Наконец, в условиях сильной необратимости, когда $i_0 \ll i_d$ (см. рис. VIII.14, кривая 3), поляризационная кривая разбивается на две части — катодную и анодную, каждую из которых можно анализировать отдельно. Например, для катодной части i , E -кривой из уравнения (VIII.67) получаем

$$i = \vec{i} \left(1 - \frac{i}{i_d^{(O)}} \right) \quad \text{или} \quad \vec{i} = \frac{i i_d^{(O)}}{i_d^{(O)} - i}. \quad (\text{VIII.69})$$

Формула (VIII.69) позволяет рассчитать ток разряда \vec{i} из измеряемого тока i , который можно регистрировать, например, при помощи вращающегося дискового электрода и полярографическим методом^{*}. Таким образом, для электродных процессов с низкими значениями гетерогенных констант ($k_s^{(нзм)} \ll 10^{-7}$ м/с) стадия разряда — ионизации может быть изучена обычными методами

* Полярографические токи не являются стационарными, а потому формулы (VIII.10), (VIII.67) и (VIII.69) в этих условиях оказываются приближенными. Для точного расчета \vec{i} на основе полярографических данных необходимо пользоваться строгой теорией необратимых полярограмм.

снятия поляризационных кривых. В качестве примера таких медленных процессов приведем реакции $\text{H}_3\text{O}^+ + e^- \rightarrow 1/2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$ на электродах из ртути, свинца, висмута и кадмия.

Если же энергия активации стадии разряда — ионизации относительно мала и константа скорости $k_s^{(нзм)}$ 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 ($|\eta| \ll \frac{RT}{nF}$; $i \ll i_d^{(O)}$; $|i_d^{(R)}|$) уравнение (VIII.67) можно преобразовать к виду

$$i \approx i_0 \left[\frac{nF\eta}{RT} - \frac{i}{i_d^{(O)}} + \frac{i}{i_d^{(R)}} \right],$$

откуда следует, что

$$\eta \approx i \frac{RT}{nF} \left[\frac{1}{i_0} + \frac{1}{i_d^{(O)}} - \frac{1}{i_d^{(R)}} \right] \quad (\text{VIII.70})$$

[знак минус перед последним слагаемым связан с тем, что $i_d^{(R)} < 0$ (см. рис. VIII.14)].

Уравнение (VIII.70) 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

$\eta_p = \frac{RT}{nF} \frac{i}{i_0}$ и концентрационной поляризации. 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 $t \rightarrow 0$ скорость диффузионной стадии стремится к бесконечности [см. уравнение (VIII.21)] и из уравнения (VIII.70) следует, что общее перенапряжение $\eta \rightarrow \eta_p = \frac{RT}{nF} \frac{i}{i_0}$. 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.54),

$$\lg i_0 = \lg (nF k_s^{(нзм)}) + (1 - \alpha) \lg c_0^O + \alpha \lg c_R^O.$$

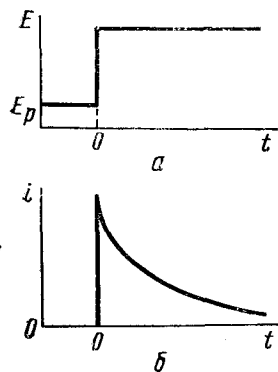


Рис. VIII.15. Зависимость потенциала (а) и тока (б) от времени в импульсном потенциостатическом методе

Поэтому если измерить i_0 при различных концентрациях c_0^0 , но при $c_R^0 = \text{const}$, а затем построить графическую зависимость $\lg i_0$ от $\lg c_0^0$, то по углу наклона полученной прямой можно определить коэффициент 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.50) 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. VIII.15,а). Соответствующее изменение тока показано на рис. VIII.15,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

$$i = \frac{\eta}{\theta} (1 - k\sqrt{t}), \quad (\text{VIII.71})$$

где η — заданное смещение потенциала; $\theta = RT/i_0 nF$ — сопротивление стадии разряда — ионизации; k — коэффициент, определяемый формулой*

$$k = \frac{2i_0}{\sqrt{\pi nF}} \left(\frac{1}{c_0^0 \sqrt{D_0}} + \frac{1}{c_R^0 \sqrt{D_R}} \right). \quad (\text{VIII.72})$$

Таким образом, при достаточно малых t строят графическую зависимость i от \sqrt{t} , экстраполяцией которой к $t=0$ определяют 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 (см. рис. VIII.15,а). В результате происходит смещение потенциала относительно его равновесного значения, которое обусловлено: 1) омическим падением потенциала iR (i — высота им-

пульса тока, R — омическое сопротивление раствора); 2) перенапряжением стадии разряда — ионизации; 3) концентрационной поляризацией; 4) зарядением 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

$$\eta = \theta i [1 + k\sqrt{t} - pC], \quad (\text{VIII.73})$$

где t — время с момента подачи импульса тока (оно должно превышать $5 \cdot 10^{-5}$ с); C — емкость двойного слоя;

$$p = i_0 \frac{RT}{n^2 E^2} \left(\frac{1}{c_0^0 \sqrt{D_0}} + \frac{1}{c_R^0 \sqrt{D_R}} \right)^2;$$

коэффициент k определяется по формуле (VIII.72).

Как следует из уравнения (VIII.73), 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 относительно медленных реакций ($k_s^{(изм)} = 2 \cdot 10^{-4}$ 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 зарядение 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. VIII.16,а. Первый импульс i_1 длительностью t_1 (порядка нескольких микросекунд) служит для зарядения 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. VIII.16,б). 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. VIII.16,б пунк-

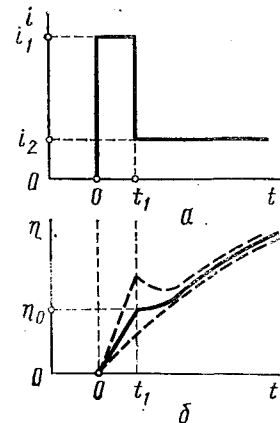


Рис. VIII.16. Зависимость тока (а) и перенапряжения (б) от времени в двухимпульсном гальваностатическом методе

* Формулы (VIII.71) и (VIII.72) легко получить из уравнений (VIII.70) и (VIII.21). Однако найденный таким приближенным способом коэффициент k оказывается завышенным в $\pi/2 \approx 1,57$ раз.

тирными 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

$$\eta_0 = \theta i_2 \left(1 + \frac{2}{3} k \sqrt{t_1} \right), \quad (\text{VIII.74})$$

где i_2 — высота второго импульса; коэффициент k рассчитывается по формуле (VIII.73). Таким образом, экстраполяция линейной зависимости $\eta_0 - \sqrt{t_1}$ к $t_1=0$ позволяет определить сопротивление стадии разряда — ионизации и, следовательно, ток обмена $i_0 = RT/\theta nF$.

Кулоноэлектродный 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 кулоноэлектродного метода показывает, что в интервале времени $10^{-6} \text{ с} \leq t \leq 10^{-3} \text{ с}$ зависимость перенапряжения от времени описывается уравнением

$$\eta = \eta_0 \exp(-t/\theta C), \quad (\text{VIII.75})$$

т. е. является линейной в координатах $\ln \eta - t$. 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, равного $1/C\theta$, 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 2–5 мВ и при помощи моста переменного тока (см. рис. VII.11) измеряют омическую и емкостную составляющие электродного импеданса (т. е. полного сопротивления по переменному току). При этом электродный импеданс моделируют эквивалентной схемой, представленной на рис. VIII.17, где R_p — сопротивление раствора; $C_{д.с.}$ — емкость двойного слоя; R_s и C_s — зависящие от частоты переменного тока компоненты электродного импеданса,

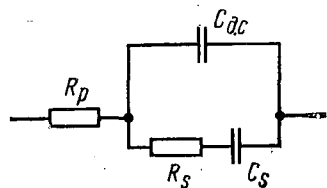


Рис. VIII.17. Эквивалентная электрическая схема электрохимической ячейки:

R_p — сопротивление раствора;
 $C_{д.с.}$ — емкость двойного слоя;
 C_s — емкость; R_s — сопротивление

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

$$R_s = \theta \left(1 + \frac{k}{4\sqrt{v}} \right), \quad (\text{VIII.76})$$

где v — частота переменного тока, Гц; константа k определяется по формуле (VIII.72). Таким образом, графическая зависимость R_s от $1/\sqrt{v}$ представляет собой прямую линию, а ее экстраполяция к $1/\sqrt{v} = 0$ 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.

VIII.7. Влияние структуры двойного слоя и природы металла на перенапряжение выделения водорода и электровосстановление анионов

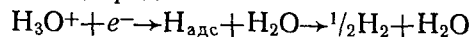
Согласно уравнениям теории замедленного разряда скорость стадии разряда — ионизации зависит от ψ_1 -потенциала. Физически эта зависимость обусловлена двумя факторами: 1) влиянием ψ_1 -потенциала на концентрацию реагирующих частиц в двойном электрическом слое [см. уравнение (VIII.44)]; 2) влиянием ψ_1 -потенциала на энергию активации электродного процесса [см. уравнение (VIII.47)]. Оба фактора объединены множителем $\exp \left[\frac{(an - z_0) F}{RT} \psi_1 \right]$, входящим в выражение (VIII.55) 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 для выделения водорода на ртути можно использовать уравнение (VIII.57). Подставив в уравнение (VIII.57) выражение

для тока обмена (VIII.55), получим

$$\eta = \text{const}_1 - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{nF} \ln c_0^0 - \frac{RT}{nF} \ln c_R^0 - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{g_0}{nF} - \frac{g_R}{nF} - \left(1 - \frac{z_0}{\alpha n}\right) \psi_1 + \frac{RT}{\alpha nF} \ln i. \quad (\text{VIII.77})$$

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.77) упрощается:

$$\eta = \text{const}_2 + \frac{1-\alpha}{\alpha} \psi_1 - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{RT}{\alpha F} \ln i. \quad (\text{VIII.78})$$

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:

$$\psi_1 \approx \psi_0 \approx \text{const}_3 + \frac{RT}{F} \ln c, \quad (\text{VIII.79})$$

где $c = [\text{HCl}] + [\text{KCl}]$, и уравнение (VIII.78) привести к виду

$$\eta \approx \text{const} + \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln \frac{c}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i. \quad (\text{VIII.80})$$

Представляют интерес следующие три частных случая.

1. Разбавленные растворы кислоты без добавки соли: $c = [\text{H}_3\text{O}^+]$ и

$$\eta \approx \text{const} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i. \quad (\text{VIII.81})$$

Согласно уравнению (VIII.81) 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 умень-

шать 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

$$\eta = \text{const}_4 - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{RT}{\alpha F} \ln i \quad (\text{VIII.82})$$

или при $i = \text{const}$ и $\alpha = 0,5$

$$\eta \approx \text{const}_5 + 0,058 \text{pH},$$

т. е. перенапряжение должно возрастать 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.80) получаем

$$\eta \approx \text{const}_6 + 0,058 \lg c + 0,116 \lg i,$$

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. VII.23), то в первом приближении можно было учитывать лишь зависимость η от c .

Уравнение (VIII.78) 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 уменьшаться. Приведенные на рис. VIII.18 $\eta, \lg i$ -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 сто-

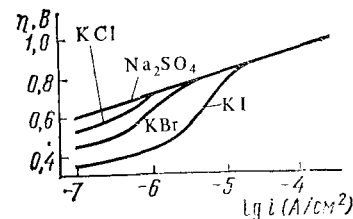


Рис. VIII.18. Зависимость перенапряжения водорода от плотности тока на ртути в подкисленных 1 н. растворах солей

рону является основной причиной возрастания перенапряжения в присутствии специфически адсорбирующихся катионов тетрабутиламмония $[(C_4H_9)_4N]^+$. 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 как с изменением ψ_1 -потенциала в их присутствии, поскольку адсорбированное вещество изменяет заряд поверхности при данном потенциале, так и с блокировкой поверхности. Последний эффект вызван тем, что разряд реагирующих частиц на заполненной органическими молекулами поверхности происходит с более низкой скоростью.

Рассмотренные данные относятся к выделению водорода в области обычного разряда. В области безбарьерного разряда $\alpha=1$ и уравнение (VIII.78) приобретает вид

$$\eta = \text{const}_2 + \frac{RT}{F} \ln i.$$

Таким образом, при безбарьерном разряде скорость выделения водорода не зависит от концентрации кислоты и от строения двойного электрического слоя. Этот вывод подтверждают результаты, представленные на рис. VIII.19, согласно которым на нижнем участке кривых (в области безбарьерного разряда) перенапряжение выделения водорода не зависит от состава раствора (Л. И. Кришталик).

Влияние двойного электрического слоя на стадию разряда подробно исследовано также на примере реакций элект-

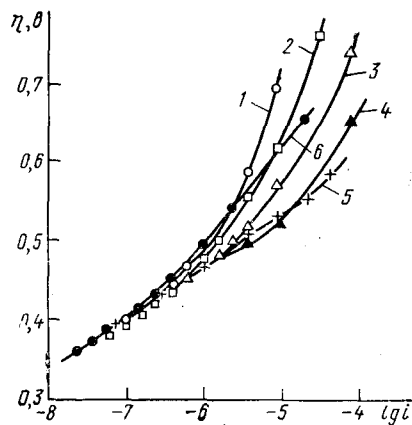


Рис. VIII.19. Перенапряжение водорода на ртути в подкисленных растворах солей:

1 — 0,8 М KI+0,8 М HCl; 2 — 3,2 М KI+0,15 М HCl; 3 — 3,2 М KI+0,45 М HCl; 4 — 6,0 М KI+0,55 М HCl; 5 — 3,0 М KI+0,9 М HCl+1,3·10⁻³ М [(C₄H₉)₄N]Br; 6 — 6,6 М NaBr+0,85 М HCl

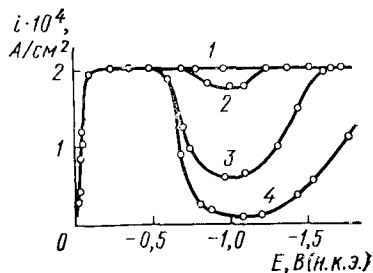


Рис. VIII.20. Поляризационные кривые электровосстановления анионов $S_2O_8^{2-}$ на вращающемся медном амальгамированном электроде в растворах:

1 — 10⁻³ н. $K_2S_2O_8$ +1 н. Na_2SO_4 ;
2 — 10⁻³ н. $K_2S_2O_8$ +0,1 н. Na_2SO_4 ;
3 — 10⁻³ н. $K_2S_2O_8$ +0,008 н. Na_2SO_4 ;
4 — 10⁻³ н. $K_2S_2O_8$

тровосстановления анионов $S_2O_8^{2-}$, $S_4O_8^{2-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$, PtF_6^{2-} , MnO_4^- , $V_2O_4^-$ 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. VIII.20 представлены поляризационные кривые восстановления анионов $S_2O_8^{2-}$ 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.44) при $z_i < 0$]. 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.47)]. Для количественного описания поляризационных характеристик электровосстановления анионов воспользуемся уравнением (VIII.48). Предположим, что реагирующий анион и продукт реакции не адсорбируются специфически на поверхности электрода $g_0 = g_R = 0$. 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, по-видимому, $S_2O_8^{2-}$ на положительно заряженной поверхности незначительна. На отрицательно заряженном электроде ни $S_2O_8^{2-}$, ни SO_4^{2-} специфически не адсорбируются. Поэтому уравнение (VIII.48) можно упростить:

$$\vec{i} = nF c_0^0 k_s^0 \exp \left[\frac{(an - z_0) F \psi_1}{RT} \right] \exp \left(- \frac{anFE}{RT} \right) \quad (\text{VIII.83})$$

или
$$\ln \vec{i} = \text{const} + \left[\ln c_0^0 + \frac{(an - z_0) F \psi_1}{RT} - \frac{anFE}{RT} \right]. \quad (\text{VIII.84})$$

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.84) следу-

ет, 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.84), представлено на рис. VIII.21. Координатами общей точки всех кривых являются $E_{q=0}$ и $(\text{const} + \ln c_0^0 - \frac{anF}{RT} E_{q=0})$.

Чтобы рассчитать поляризационные характеристики электровосстановления анионов при сочетании стадии диффузии и стадии разряда, т. е. кривые, подобные приведенным на рис. VIII.20, необходимо воспользоваться уравнениями (VIII.69) и (VIII.83):

$$\frac{i_d}{i_d - i} = nFk_s^0 c_0^0 \exp\left[\frac{(an - z_0 F \psi_1)}{RT}\right] \exp\left(-\frac{anFE}{RT}\right), \quad (\text{VIII.85})$$

где i — «смешанный» ток.

Из уравнения (VIII.83) при $z_0 < 0$ следует, что сдвиг ψ_1 -потенциала в положительную сторону увеличивает ток разряда. Поэтому увеличение концентрации сторонней соли, уменьшающее отрицательное значение ψ_1 при $q < 0$, приводит к исчезновению минимума на i, E -кривой (см. рис. VIII.20). Ток в минимуме кривой при одинаковой концентрации электролита растет в ряду: $\text{Li}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{La}^{3+}$, поскольку увеличение заряда катиона уменьшает отрицательные значения ψ_1 . Специфическая адсорбция неорганических катионов, возрастающая в ряду $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$, также вызывает увеличение тока в минимуме поляризационной кривой (рис. VIII.22). 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.

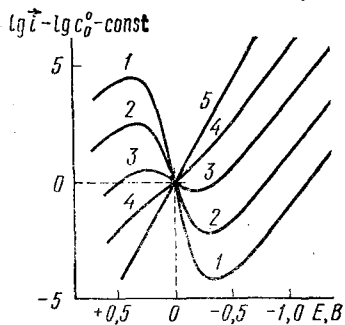


Рис. VIII.21. Поляризационные кривые, рассчитанные по уравнению теории замедленного разряда при $z_0 = -2$, $an = 0,5$ и $\psi_1 = \psi_0$, на ртутном электроде в растворах: 1 — 0,001 н. NaF; 2 — 0,01 н. NaF; 3 — 0,1 н. NaF; 4 — 0,9 н. NaF; 5 — при $\psi_0 = 0$

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 влияние природы металла на скорость этой стадии определяется двумя факторами: а) энергией адсорбции реагирующих частиц и продуктов реакции (g_0 и g_R) и б) строением двойного электрического слоя (ψ_1 -потенциалом). Так как величины g_0 и g_R

часто неизвестны, то проверка этих выводов теории затруднена. При электровосстановлении анионов на отрицательно заряженной поверхности электродов $g_0 = g_R = 0$ и природа металла должна сказываться лишь через второй фактор, а потому изменение скорости электровосстановления анионов при переходе от одного электрода к другому 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.84) удобно переписать в виде

$$\ln \vec{i} + \frac{z_0 F}{RT} \psi_1 = \text{const} + \ln c_0^0 - \frac{anF}{RT} (E - \psi_1). \quad (\text{VIII.86})$$

Согласно уравнению (VIII.86) 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.86) не зависит от природы металла, то и. т. з. на разных металлах должны совпадать. Данные по электровосстановлению аниона $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ на разных металлах (рис. VIII.23) находятся в полном согласии с этим выводом теории замедленного разряда (А. Н. Фрумкин, Н. В. Федорович и сотр.).

Для проверки выводов теории замедленного разряда была ис-

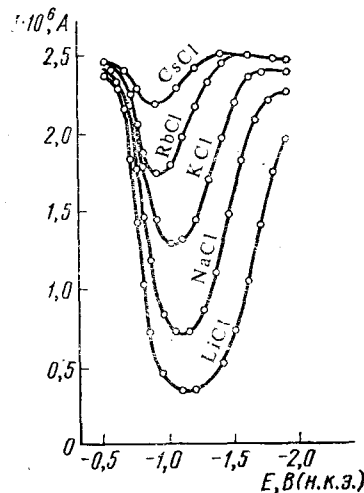


Рис. VIII.22. Катодные участки полярограмм электровосстановления 10^{-3} н. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в присутствии 0,01 н. растворов солей

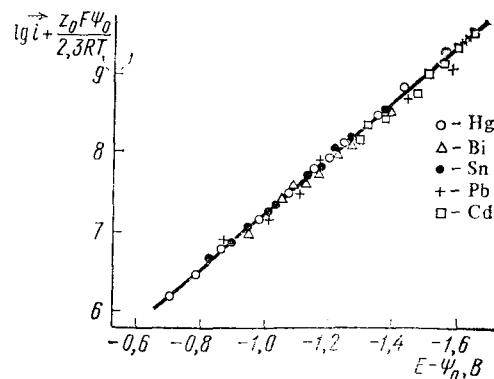


Рис. VIII.23. Исправленные тафелевские зависимости для восстановления анионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в растворе 10^{-3} н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 9 \times 10^{-3}$ н. NaF на различных электродах

пользована 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 $\sim 5,2 \times 10^{-3}$ см/с на электродах из Pt, Pd, Rh, Ir, Au и Hg.

Результаты сопоставления скоростей электровосстановления анионов на отрицательно заряженной поверхности разных металлов, а также электровосстановления органических веществ в условиях сильной поверхностной активности растворителя подтверждают выводы о роли работы выхода электрона в кинетике электродных процессов, которые впервые были сделаны Фрумкин в 1935 г. Здравый смысл подсказывает, что реакция $O + ne \rightarrow R$ должна протекать тем легче, чем меньше работа выхода электрона из металла. Такое заключение, действительно, было бы справедливым, если бы можно было сопоставлять скорости реакций на разных металлах при одинаковых гальвани-потенциалах. На самом деле сопоставление возможно либо при одинаковом перенапряжении, либо при одинаковом электродном потенциале, измеренном относительно стандартного электрода сравнения. При одинаковом электродном потенциале электрохимические потенциалы электронов в разных металлах равны, т. е. электроны в разных металлах полностью энергетически эквивалентны. Таким образом, реальная энергия активации реакции не зависит от работы выхода электрона, что и подтверждают данные рис. VIII.23.

Вместе с тем, поскольку электродные реакции протекают на границе электрод — раствор (или расплав), представляет интерес вопрос о работе выхода электронов из металла в раствор (или расплав) при заданном электродном потенциале. За пределами двойного слоя потенциал в любой точке раствора (или расплава) одинаков, следовательно, одинаков и электрохимический потенциал электрона. Поэтому работа выхода электрона в раствор (или расплав) электролита при заданном электродном потенциале не зависит от природы металла. Этот вывод нашел прямое экспериментальное подтверждение в опытах по фотоэмиссии электронов из металла в раствор электролита, а также в опытах по катодной генерации сольватированных электронов в апротонных растворителях. На рис. VIII.24 представлены катодные поляризационные кривые в гексаметилфосфортриамиде на различных металлах (Л. И. Кришталик, Н. М. Алпатов). Нижняя группа прямых характеризует зависящее от природы металла катодное выделение водорода в подкисленных растворах солей. Верхняя прямая отвечает процессу генерации сольватированных электронов на различных катодах. Практическое совпадение прямых для разных металлов демонстрирует независимость работы выхода электронов из металла в раствор от природы металла.

Скорость реакции выделения водорода сильно зависит от природы металла не только в гексаметилфосфортриамиде (рис.

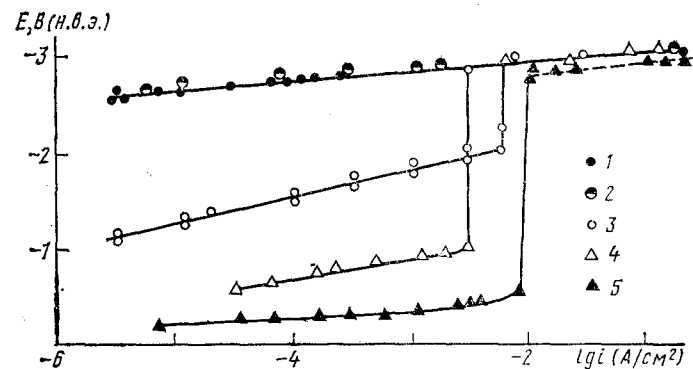


Рис. VIII.24. Катодные поляризационные кривые в растворах в гексаметилфосфортриамиде:

1 — 0,2 M LiCl на электродах из Pt, Cu, Cd; 2 — 0,2 M NaBr на Pt; 3 — 0,2 M LiCl+0,15 M HCl на Cu; 4 — 0,2 M LiCl+0,18 M HCl на Pt; 5 — 0,2 M LiCl+0,17 M HCl на Cd

VIII.24), но и в водном растворе. В табл. VIII.1 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 происходит на свободных местах поверхности, доля которых равна $(1-\theta)$. Поэтому для скорости разряда необходимо использовать уравнение

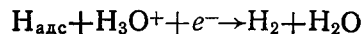
$$\vec{i} = nFk_s^{(нзм)} c_O^0 (1 - \theta) \exp\left(-\frac{anFE_i}{RT}\right). \quad (VIII.87)$$

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 мак-

Таблица VIII.1. 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	$1 \cdot 10^{-8}$
In	$8 \cdot 10^{-12}$	Cu	$1,5 \cdot 10^{-7}$
Zn	$5 \cdot 10^{-11}$	Au	$3 \cdot 10^{-7}$
Вl	$1 \cdot 10^{-10}$	Fe	$3 \cdot 10^{-6}$
Са(ж)	$3 \cdot 10^{-10}$	Pt	$\geq 0,1$

симум. 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 электродного процесса необходимо учитывать и изменение природы лимитирующей стадии.

VIII.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, а потенциал электрода определяется уравнением Нернста. Так, для процесса с последующей химической реакцией порядка p



потенциал электрода

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_O}{c_R} \quad (VIII.88)$$

Различие в длинах стрелок между pR 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 по той же причине.

Предположим, что реакция $pR \rightleftharpoons B$ происходит на поверхности электрода (медленная гетерогенная реакция). Скорость процесса (Д) равна

$$v = \bar{v} - \bar{\nu} = kc_R^p - \bar{\nu} \quad (VIII.89)$$

где \bar{v} — скорость превращения R в B ; $\bar{\nu}$ — скорость обратного процесса; k — константа скорости химической реакции. При равновесии $v=0$ и

$$\bar{v} = \bar{\nu} = v_0 = k\bar{c}_R^p \quad (VIII.90)$$

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, $\bar{\nu} = v_0 = k\bar{c}_R^p$ и при отсутствии равновесия. Тогда

$$v = kc_R^p - k\bar{c}_R^p = v_0 \left[\left(\frac{c_R}{\bar{c}_R} \right)^p - 1 \right] \quad (VIII.91)$$

Таким образом, ток, протекающий через электрод в стационарных условиях, равен

$$i = nFv = nFv_0 \left[\left(\frac{c_R}{\bar{c}_R} \right)^p - 1 \right] = i_0 \left[\left(\frac{c_R}{\bar{c}_R} \right)^p - 1 \right] \quad (VIII.92)$$

где $i_0 = nFv_0$ — плотность тока обмена, обусловленная скоростью химической реакции.

Потенциал электрода в равновесных условиях

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{c}_O}{c_R} \quad (VIII.93)$$

Поскольку при пропускании тока \bar{c}_O сохраняет прежнее значение, а \bar{c}_R приобретает значение c_R , то

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{c}_O}{c_R} \quad (VIII.94)$$

Поэтому перенапряжение процесса (Д) равно

$$\eta = -\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_R}{\bar{c}_R} \quad (VIII.95)$$

Подставляя в уравнение (VIII.95) c_R/\bar{c}_R из уравнения (VIII.92), находим

$$\eta = \frac{RT}{pnF} \ln \left(1 + \frac{i}{i_0} \right) \quad (VIII.96)$$

При больших катодных перенапряжениях ($\eta \gg RT/nF$) $i/i_0 \gg 1$ и

$$\eta \approx -\frac{RT}{pnF} \ln i_0 + \frac{RT}{pnF} \ln i \quad (VIII.97)$$

Таким образом, при больших катодных перенапряжениях зависимость η от $\ln i$ подчиняется уравнению Тафеля. Однако в отличие от уравнения (VIII.57) в соотношении (VIII.97) входит не величина α , а порядок реакции p .

Уравнение (VIII.97) 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 $2,3 RT/2F \approx 29$ 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.96) следует

$$\eta = \frac{RT}{pnF} \frac{i}{i_0}, \quad (\text{VIII.98})$$

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.97).

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:

$$i = nFk_1c_A^s\delta_p, \quad (\text{VIII.99})$$

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

$$\delta_p = \sqrt{Dt_{cp}} = \sqrt{D/k_2} = \sqrt{DK_p/k_1}, \quad (\text{VIII.100})$$

где $K_p = k_1/k_2$ — константа равновесия химической реакции. Поэтому

$$i = nFk_1c_A^s\sqrt{DK_p/k_1} = nFc_A^s\sqrt{Dk_1K_p}, \quad (\text{VIII.101})$$

а средний ток, протекающий через капельный ртутный электрод, равен

$$\bar{I} = nFc_A^s\sqrt{Dk_1K_p}\bar{s}, \quad (\text{VIII.102})$$

где \bar{s} — средняя поверхность капли за время ее жизни. Последняя при 25°C равна: $\bar{s} = \left(\frac{1}{\tau}\right) \int_0^\tau 8,5 \cdot 10^{-3} m^{2/3} t^{2/3} dt = 5,1 \cdot 10^{-3} m^{2/3} \tau^{2/3}$.

Величину c_A^s можно рассчитать, воспользовавшись уравнением Ильковича (VIII.27):

$$\begin{aligned} \bar{I} &= 6,29 \cdot 10^{-3} nFD^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} (c_A^0 - c_A^s) = \\ &= \bar{I}_d - 6,29 \cdot 10^{-3} nFD^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} c_A^s, \end{aligned} \quad (\text{VIII.103})$$

откуда следует

$$c_A^s = \frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{6,29 \cdot 10^{-3} n F D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6}} \quad (\text{VIII.104})$$

Подставив выражения для \bar{s} и c_A^s в уравнение (VIII.102), получим

$$\bar{I} = \frac{0,81 \sqrt{k_1 K_p \tau} \bar{I}_d}{1 + 0,81 \sqrt{k_1 K_p \tau}} \quad (\text{VIII.105})$$

Если скорость химической реакции настолько высока, что $0,81 \sqrt{k_1 K_p \tau} \gg 1$, то $\bar{I} = \bar{I}_d$. При $0,81 \sqrt{k_1 K_p \tau} \ll 1$ процесс лимитируется химической стадией и

$$\bar{I} = 0,81 \sqrt{k_1 K_p \tau} \bar{I}_d \quad (\text{VIII.106})$$

Уравнение (VIII.106)* 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 и материала электрода на скорость химических процессов.

VIII.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, гидроксидов 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 должна наблюдаться линейная зависимость между логарифмом скорости электроосаждения металла и $1/\eta^2$:

$$\lg I = k_1 - k_2/\eta^2, \quad (\text{VIII.107})$$

где k_1 и k_2 — константы. При медленном образовании двумерного зародыша выполняется соотношение

$$\lg I = k_3 - k_4/\eta. \quad (\text{VIII.108})$$

* Строгий вывод уравнений (VIII.105) и (VIII.106) показывает, что в них вместо коэффициента 0,81 должен стоять коэффициент 0,886.

Р. Каишев, Е. Будевский и сотр. показали, что уравнения (VIII.107) и (VIII.108) 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 аниона 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.

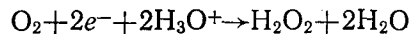
Практическое применение электроосаждения металлов — гальванопластика — было предложено русским акад. Б. С. Якоби в 1837 г. Свойства покрытий можно эффективно регулировать, добавляя в раствор органические вещества (Н. А. Изгарышев). Поэтому исследование влияния органических веществ на процессы электроосаждения имеет большое практическое значение. Органические вещества действуют избирательно, тормозя восстановление одних ионов и не влияя на восстановление других. 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. 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 — выравниватели и блескообразователи — адсорбируются преимущественно 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

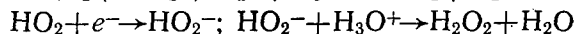
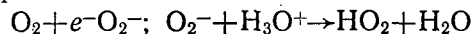
оказаться лимитирующей на металлах, на которых перенапряжение процесса выделения газа мало (например, при выделении водорода на платинированной платине или палладиевой черни). Механизм образования пузырьков на электродах был изучен А. Н. Фрумкиным и Б. Н. Кабановым.

VIII.10. Многостадийные реакции с последовательным переносом электронов

Как отмечалось в начале этой главы, электрохимические реакции являются многостадийными. В частности, если в реакции участвует несколько электронов, то переход их через границу раздела происходит не одновременно, а последовательно. При этом последовательные стадии перехода отдельных электронов нередко бывают разделены химическими реакциями. Например, электрохимическая реакция восстановления кислорода до пероксида водорода



состоит из четырех последовательных стадий:



В общем случае анализ кинетических закономерностей таких многостадийных электрохимических реакций является весьма сложной задачей, для решения которой в настоящее время применяется электронная вычислительная техника. Поэтому мы рассмотрим лишь три наиболее простых случая, предполагая наличие в растворе большой концентрации поверхностно-неактивного электролита фона, благодаря которому можно пренебречь влиянием двойного слоя на скорость стадии разряда — ионизации.

1. Стадии замедленного разряда предшествует обратимая химическая реакция: $\text{O} + \text{A} \rightleftharpoons \text{X}$; $\text{X} + e^- \rightleftharpoons \text{R}$. Согласно теории замедленного разряда скорость второй стадии равна

$$v_2 = \vec{k}_2 c_X \exp\left(-\frac{\alpha_2 FE}{RT}\right) - \vec{k}_2 c_R \exp\left[\frac{(1-\alpha_2) FE}{RT}\right]. \quad (\text{VIII.109})$$

Поскольку в реакции участвует всего один электрон, то плотность тока суммарной реакции равна $i = Fv_2$. Концентрацию промежуточного вещества X можно определить из константы равновесия обратимой химической реакции $K = c_X / c_O c_A$. Таким образом, получаем следующее уравнение поляризационной кривой:

$$i = F\vec{k}_2 K c_O c_A \exp\left(-\frac{\alpha_2 FE}{RT}\right) - F\vec{k}_2 c_R \exp\left[\frac{(1-\alpha_2) FE}{RT}\right]. \quad (\text{VIII.110})$$

При равновесном потенциале E_p , когда $i=0$, из уравнения (VIII.110) вытекают два выражения для тока обмена:

$$i_0 = F\vec{k}_2 K c_O c_A \exp(-\alpha_2 FE_p / RT) = F\vec{k}_2 c_R \exp[(1-\alpha_2) FE_p / RT]. \quad (\text{VIII.111})$$

С учетом этих выражений для i_0 уравнение (VIII.110) легко преобразуется в обычную форму уравнения теории замедленного разряда:

$$i = i_0 \left\{ \exp\left[\frac{\alpha_2 F \eta}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha_2) F \eta}{RT}\right] \right\}, \quad (\text{VIII.112})$$

где $\eta = E_p - E$. Иначе говоря, наличие обратимой химической реакции, предшествующей стадии разряда, не отражается на форме поляризационной характеристики, но оказывает влияние на ток обмена и на равновесный потенциал, для которого из второго равенства в (VIII.111) получается следующее выражение:

$$E_p = \frac{RT}{F} \ln \frac{\vec{k}_2}{\vec{k}_2} + \frac{RT}{F} \ln K + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_O c_A}{c_R} \right) = E_2^0 + \frac{RT}{F} \ln K + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_O c_A}{c_R} \right). \quad (\text{VIII.113})$$

2. Стадии замедленного переноса второго электрона предшествует обратимая стадия переноса первого электрона: $\text{O} + e^- \rightleftharpoons \text{X}$; $\text{X} + e^- \rightleftharpoons \text{R}$. Скорость лимитирующей второй стадии v_2 в этом случае также подчиняется уравнению (VIII.109), но в общей реакции здесь участвуют два электрона, а потому $i = 2Fv_2$. Для нахождения концентрации промежуточного продукта X воспользуемся уравнением Нернста, которому должна подчиняться первая обратимая стадия:

$$E = E_1^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_O}{c_X}. \quad (\text{VIII.114})$$

Таким образом,

$$c_X = c_O \exp(FE_1^0 / RT) \exp(-FE / RT) \quad (\text{VIII.115})$$

и уравнение поляризационной кривой принимает вид

$$i = 2F\vec{k}_2 c_O \exp\left(\frac{FE_1^0}{RT}\right) \exp\left[-\frac{(1+\alpha_2) FE}{RT}\right] - 2F\vec{k}_2 c_R \exp\left[\frac{(1-\alpha_2) FE}{RT}\right], \quad (\text{VIII.116})$$

При равновесном потенциале E_p , когда $i=0$, токи прямого и обратного направления равны и равны току обмена. А потому

$$i_0 = 2F\vec{k}_2 c_O \exp(FE_1^0 / RT) \exp[-(1+\alpha_2) FE_p / RT] = 2F\vec{k}_2 c_R \exp[(1-\alpha_2) FE_p / RT], \quad (\text{VIII.117})$$

откуда следует, что

$$E_p = \frac{E_1^0}{2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\vec{k}_2}{\vec{k}_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_O}{c_R} = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} +$$

$$+\frac{RT}{2F} \ln \frac{c_O}{c_R} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_O}{c_R} \quad (\text{VIII.118})$$

С учетом соотношений (VIII. 117) поляризационное уравнение (VIII. 116) можно преобразовать к следующему виду:

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1 + \alpha_2) F \eta}{RT} \right] - \exp \left[-\frac{(1 - \alpha_2) F \eta}{RT} \right] \right\}. \quad (\text{VIII.119})$$

Как следует из этого уравнения, при последовательном переносе двух электронов с первой обратимой стадией поляризационная кривая в полупологарифмических координатах η от $\lg|i|$ приобретает явно несимметричный характер.

3. Обе последовательные стадии переноса первого и второго электронов являются не обратимыми: $O + e^- \rightleftharpoons X$; $X + e^- \rightleftharpoons R$. В стационарных условиях скорости первой и второй стадий одинаковы: $v_1 = v_2$. Используя уравнение (VIII. 109) и аналогичное соотношение для первой стадии, получаем

$$\begin{aligned} F\vec{k}_1 c_O \exp \left(-\frac{\alpha_1 FE}{RT} \right) - F\vec{k}_1 c_X \exp \left[\frac{(1 - \alpha_1) FE}{RT} \right] = \\ = F\vec{k}_2 c_X \exp \left(-\frac{\alpha_2 FE}{RT} \right) - F\vec{k}_2 c_R \exp \left[\frac{(1 - \alpha_2) FE}{RT} \right], \end{aligned} \quad (\text{VIII.120})$$

Поскольку в суммарной реакции участвуют два электрона, то общий катодный ток i равен удвоенному значению каждой из этих величин: $i = 2Fv_1 = 2Fv_2$.

При равновесном потенциале E_p , когда $i = 0$, концентрация промежуточного продукта X принимает равновесное значение c_X^0 . В этих условиях для каждой из двух стадий получаем:

$$\left. \begin{aligned} i_{o1} = F\vec{k}_1 c_O \exp \left(-\frac{\alpha_1 FE_p}{RT} \right) = F\vec{k}_1 c_X^0 \exp \left[\frac{(1 - \alpha_1) FE_p}{RT} \right] \\ i_{o2} = F\vec{k}_2 c_X^0 \exp \left(-\frac{\alpha_2 FE_p}{RT} \right) = F\vec{k}_2 c_R \exp \left[\frac{(1 - \alpha_2) FE_p}{RT} \right] \end{aligned} \right\} \quad (\text{VIII.121})$$

С учетом соотношений (VIII. 120) и (VIII. 121) для общего катодного тока рассматриваемой реакции можно записать:

$$\begin{aligned} i = 2i_{o1} \left\{ \exp \left(\frac{\alpha_1 F \eta}{RT} \right) \left(-\frac{c_X}{c_X^0} \exp \left[-\frac{(1 - \alpha_1) F \eta}{RT} \right] \right) \right\} = \\ = 2i_{o2} \left\{ \frac{c_X}{c_X^0} \exp \left(\frac{\alpha_2 F \eta}{RT} \right) - \exp \left[-\frac{(1 - \alpha_2) F \eta}{RT} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (\text{VIII.122})$$

Если из второго равенства в уравнении (VIII.122) найти величину c_X/c_X^0 и подставить ее в выражение для i , то после алгебраических преобразований получается следующее окончательное

уравнение поляризационной кривой:

$$i = 2 \frac{\exp \left[\frac{(\alpha_1 + \alpha_2) F \eta}{RT} \right] - \exp \left[-\frac{(2 - \alpha_1 - \alpha_2) F \eta}{RT} \right]}{\frac{1}{i_{o1}} \exp \left(\frac{\alpha_2 F \eta}{RT} \right) + \frac{1}{i_{o2}} \exp \left[-\frac{(1 - \alpha_1) F \eta}{RT} \right]}. \quad (\text{VIII.123})$$

Анализ уравнения (VIII. 123) показывает, что если токи обмена i_{o1} и i_{o2} отличаются друг от друга более, чем на порядок, то на поляризационной кривой в координатах $\eta - \lg|i|$ должны наблюдаться изломы, отвечающие переходу от одной лимитирующей стадии к другой. При этом если $i_{o2} > i_{o1}$, то излом имеет место на анодной части зависимости η от $\lg|i|$, а если $i_{o1} > i_{o2}$, то на катодной ее части. При достаточно больших катодных и анодных перенапряжениях уравнение (VIII. 123) переходит в следующие простые соотношения:

$$i = 2i_{o1} \exp \left(\frac{\alpha_1 F \eta}{RT} \right) \text{ при } \eta \gg 0; \quad i = -2i_{o2} \exp \left[-\frac{(1 - \alpha_2) F \eta}{RT} \right]$$

при $\eta \ll 0$, предсказывающие тафелевскую зависимость. Наконец, при условии $i_{o1} \rightarrow \infty$ из уравнения (VIII. 123) получается соотношение (VIII.119) со значением $i_0 = 2i_{o2}$, так как при данном условии случай 3 переходит в случай 2.

Рассмотренные нами случаи дают представление о тех математических подходах, которые используются при анализе многостадийных электрохимических реакций с известной последовательностью стадий. Для ее установления при анализе конкретных электрохимических систем большую роль играют различные экспериментальные методы обнаружения и аналитического определения промежуточных продуктов, а также установление кинетических порядков общей реакции по отношению к исходным и промежуточным веществам.

ГЛАВА IX. НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПРИКЛАДНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Электрохимические методы широко применяются в различных областях современного производства и техники и составляют основу прикладной электрохимии.

IX.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 про-

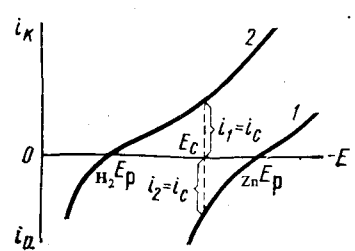


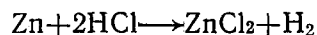
Рис. IX.1. Поляризационные кривые разряда и ионизации цинка (1) и водорода (2)

текает в тонких пленках электролитов, которые возникают на поверхности металлов в результате адсорбции, конденсации или прямого попадания воды и растворения в ней коррозионно-активных газов и солей (O_2 , SO_2 , NO_2 , $NaCl$ и др.).

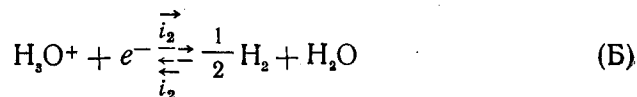
Рассмотрим основы электрохимической теории коррозии на примере растворения цинка в кислоте. Предположим вначале, что цинковый электрод погружен в водный раствор соли $ZnCl_2$ и приобрел соответствующий уравнению Нернста равновесный потенциал ZnE_p .

При отклонении потенциала электрода в катодную сторону от ZnE_p на его поверхности выделяется цинк. При отклонении потенциала в анодную сторону происходит растворение цинка. При $E = ZnE_p$ $i_1 = i_2 = i_c$. На рис. IX.1 показаны поляризационные кривые выделения и ионизации цинка, а также поляризационные кривые выделения и ионизации молекулярного водорода на цинке из раствора $ZnCl_2 + HCl$. Так как равновесный потенциал ZnE_p более отрицателен, чем обратимый водородный потенциал H_2E_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 ZnE_p и H_2E_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



является результатом одновременного протекания следующих сопряженных электрохимических реакций:



В отсутствие диффузионных ограничений скорость растворения цинка можно записать в виде

$$-i_1 = \vec{i}_1 - \overleftarrow{i}_1, \quad (IX.1)$$

а скорость выделения водорода — в виде

$$i_2 = \vec{i}_2 - \overleftarrow{i}_2, \quad (IX.2)$$

При стационарном потенциале

$$\vec{i}_1 - \overleftarrow{i}_1 = \vec{i}_2 - \overleftarrow{i}_2 \quad (IX.3)$$

или

$$\vec{i}_1 + \vec{i}_2 = \overleftarrow{i}_1 + \overleftarrow{i}_2. \quad (IX.4)$$

Уравнение (IX.4) можно рассматривать как естественное следствие баланса процессов образования и потребления электронов. В разобранный пример 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, 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

$$\sum_k \vec{i}_k = \sum_k \overleftarrow{i}_k, \quad (IX.5)$$

т. е. при стационарном потенциале сумма скоростей всех катодных процессов равна сумме скоростей всех анодных процессов.

Между стационарным и равновесным потенциалом 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

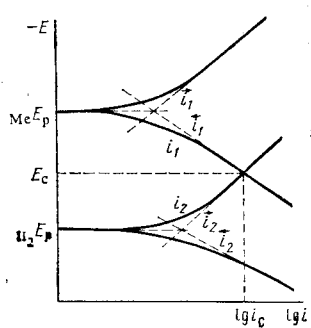


Рис. IX.2. Зависимость скоростей реакций разряда и ионизации металла (i_1 и i_1^-) и водорода (i_2 и i_2^-), а также суммарной скорости растворения металла (i_1) и выделения водорода (i_2) от потенциала

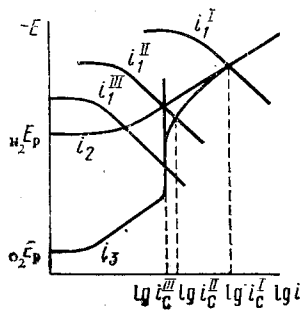


Рис. IX.3. Поляризационные кривые анодного растворения металлов (i_1^I , i_1^II , i_1^III), выделения водорода (i_2) и восстановления кислорода (i_3); i_c^I , i_c^II , i_c^III — точки саморастворения металлов I, II, III

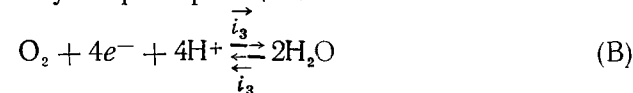
того, какими кристаллографическими гранями представлена поверхность, и т. д. Все эти факторы одинаково изменяют скорости катодного и анодного процессов. Необходимо только учитывать, что при сильно уменьшении тока обмена начинает сказываться присутствие в растворе различных примесей, способных окисляться 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. IX. 2). 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), по скорости выделения водорода (волюмометрический 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. IX. 2, 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 деполаризацией. Рассмотрим коррозию металлов в кислом растворе, насыщенном кислородом, где с участием кислорода протекает следующая суммарная реакция:



Как видно из рис. IX.3, при определении i_c и E_c можно пользоваться поляризационными кривыми, характеризующими эффективные скорости растворения металла и выделения водорода. При коррозии с кислородной деполаризацией необходимо, кроме того, учесть поляризационную кривую ионизации кислорода. Так как растворимость 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. IX.3 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. IX.3 видно, что в присутствии кислорода возможна коррозия таких металлов, для которых выполняется неравенство: $\text{O}_2E_p > \text{Me}E_p > \text{H}_2E_p$.

Общее условие саморастворения металлов имеет вид: $\text{Me}E_p < < \text{Ox}E_p$, где $\text{Ox}E_p$ — равновесный потенциал сопряженного электрохимического процесса с участием окислителя Ox.

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. IX. 4, а). Стационарный потенциал меди более положителен, чем стационарный потенциал цинка. Поэтому основной металл и включение образуют микроскопический гальванический элемент —

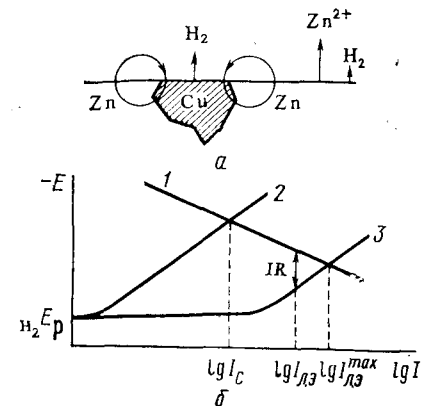


Рис. IX.4. Локальные токи при растворении цинка с включением из меди (а) и поляризационные кривые локального элемента (б)

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. IX.4, 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 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. IX.3 видно, что при отклонении потенциала металла в отрицательную сторону от E_c скорость анодного растворения металла уменьшается

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. IX.4, 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. IX.4, 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 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. IX.3 видно, что при отклонении потенциала металла в отрицательную сторону от E_c скорость анодного растворения металла уменьшается

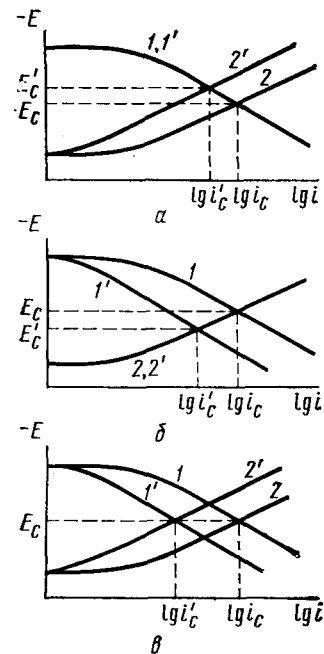


Рис. IX.5. Действие ингибиторов катодного (а), анодного (б) и смешанного (в) типов:

1 — кривая анодного растворения металлов; 2 — кривая катодного выделения водорода; 1', 2' — кривые растворения металла и выделения водорода в присутствии ингибитора

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. IX.5. В соответствии с тем, скорости каких процессов — анодного, катодного или обоих — замедляются, ингибиторы подразделяют на анодные, катодные и смешанного типа. Анодные ингибиторы смещают

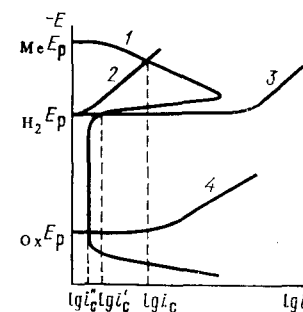


Рис. IX.6. Саморастворение металла при пассивации:

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

ется, 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.

ционарный 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.

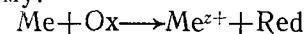
Защита металлов от коррозии может быть основана на явлении пассивности, которое состоит в том, что по достижении определенного значения потенциала скорость анодного растворения металла резко падает. Металл переходит в так называемое пассивное состояние, характеризующееся незначительными скоростями растворения. Типичная поляризационная характеристика пассивирующегося металла показана на рис. IX. 6. 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 оксидных или солевых пленок, возникающих при растворении металлов. Образование оксидных пленок — причина устойчивости многих металлов, например алюминия. Из рис. IX. 6 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 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. IX. 6). Так, пассивацию железа вызывают концентрированные HNO_3 и H_2SO_4 , что позволяет использовать железную тару для перевозки серной и азотной кислот. Образование оксидных слоев сильно влияет не только на анодное растворение металлов, но приводит к ингибированию и многих других электродных процессов. Поэтому изучение механизма пассивации, процессов образования, роста и свойств оксидных 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

* Иногда при больших анодных E вновь ускоряется процесс растворения металла. Это явление называется перепассивацией.

химическому механизму:



Химический механизм доказан для процессов растворения амальгам щелочных и щелочно-земельных 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 деталь подключается к положительному полюсу источника тока, а обрабатываемый 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.

IX.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 ЭДС. Величину ЭДС 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. VI. 1), на одном из электродов может выделяться водород, а на другом — кислород. Поэтому создание источника тока с водными растворами электролитов и с ЭДС $> 1,23$ В с точки зрения электрохимической термодинамики кажется невозможным. На самом деле созданы источники тока, использующие водные растворы с ЭДС $> 1,23$ 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 ЭДС 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 ЭДС источников тока почти вдвое по сравнению с предсказываемым термодинамической теоретическим значением.

2. Возможно меньшее отклонение разности потенциалов между электродами от ЭДС 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

$$U = E - |\Delta E_{\text{к}}| - |\Delta E_{\text{а}}| - IR_{\text{внутр}}, \quad (\text{IX. 6})$$

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: снижением поляризации анода и катода за счет создания условий, при которых электрохимические процессы протекают максимально быстро; максимальным уменьшением внутреннего сопротивления источника тока, что достигается особенностями конструкции источника (например, уменьшением межэлектродного расстояния), применением электролитов с высокой электропроводностью и т. д.

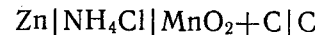
3. Большая удельная емкость источника тока, т. е. большой запас электричества в расчете на единицу массы и объема. Эту характеристику определяют при помощи кривых разряда, представляющих зависимость между напряжением источника тока и временем разряда при $I = \text{const}$.

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.

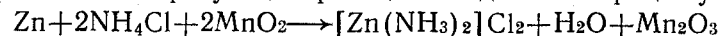
5. Максимально низкий саморазряд. Саморазрядом называют потерю емкости источником тока при разомкнутой цепи. Одной из причин саморазряда служит образование на электродах локальных элементов (вследствие присутствия загрязнений в электролите или в материалах электродов, неоднородности последних и др.), 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 распространен

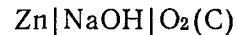
ным примером первого типа источников тока может служить элемент Лекланше:



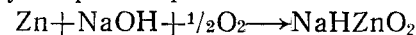
Этот элемент имеет ЭДС 1,5—1,8 В. В раствор NH_4Cl добавляют муку или крахмал и некоторые соли (ZnCl_2 , CaCl_2 , HgCl_2). Угольный стержень, окруженный $\text{MnO}_2 + \text{C}$, выполняет роль второго электрода. Токообразующая реакция сводится к процессу



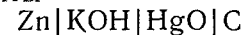
Широко известны воздушно-цинковые элементы (например, элемент «Крона ВЦ»):



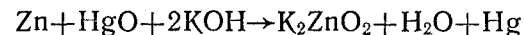
с ЭДС $\sim 1,4$ В и суммарным процессом



Оксидно-ртутные элементы

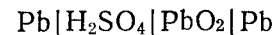


имеют более низкую ЭДС ($\sim 1,34$ В), чем элементы Лекланше, но обладают большей удельной мощностью, низким саморазрядом, меньшей поляризуемостью и могут быть изготовлены в виде миниатюрных таблеток. При работе этих элементов происходит реакция

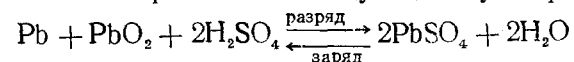


Первичные источники тока становятся непригодными после израсходования веществ, из которых они были выполнены.

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:



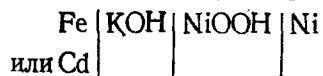
с электродами из свинца и диоксида свинца и с 25—30 % -ным водным раствором серной кислоты в качестве электролита. При генерировании тока происходит следующий суммарный процесс



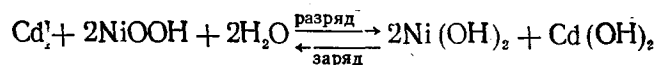
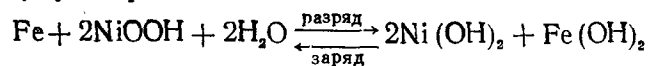
При заряде аккумулятора этот процесс протекает справа налево. ЭДС свинцового аккумулятора достигает 2,1 В. Это одно из наиболее высоких значений ЭДС для водных растворов. Основные недостатки свинцового аккумулятора — малая удельная емкость (на единицу массы) и сравнительно небольшой срок службы главным образом из-за постепенной сульфатации электродов (неполного превращения PbSO_4 в Pb и PbO_2 при заряде аккумулятора).

Значительное распространение имеют также щелочные — же-

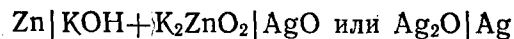
лезо- или кадмий-никелевые — аккумуляторы



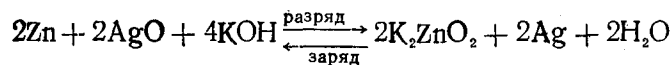
с ЭДС 1,35—1,40 А. Суммарные уравнения электродных процессов в этих аккумуляторах:



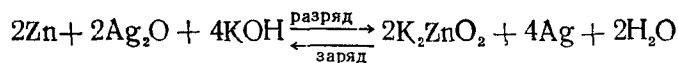
Особый интерес представляют серебряно-цинковые аккумуляторы как источники тока с высокой удельной мощностью и удельной емкостью. В этих аккумуляторах используются электроды из цинка и оксида (или пероксида) серебра, а электролитом служит водный раствор КОН:



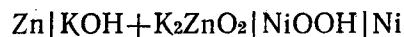
ЭДС этого аккумулятора ~ 1,85 В. Суммарная реакция в серебряно-цинковом аккумуляторе отвечает уравнениям:



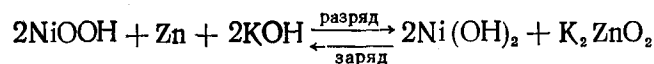
или



Однако высокая стоимость серебра препятствует широкому практическому применению серебряно-цинковых аккумуляторов. Разработан никель-цинковый аккумулятор



с ЭДС ~ 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 часто применяют вместо термина «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, оксид углерода, углеводороды, уголь и др. Практическое применение нашли пока первые 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. IX.7. 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 ак-

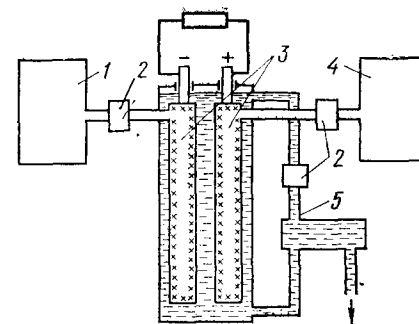


Рис. IX.7. Схема топливного элемента:

1 — запас восстановителя (электрохимического горючего); 2 — регулирующие устройства; 3 — электроды; 4 — запас окислителя; 5 — контур циркуляции электролита для удаления продуктов реакции

тивных материалов, ускоряющих электродные процессы. Поиск и исследование электродных материалов с оптимальными каталитическими свойствами являются предметом электрокатализа. Этот раздел электрохимии начал особенно интенсивно развиваться с 1960-х годов. Катализаторы для электродных процессов должны удовлетворять ряду требований: иметь электронную проводимость; быть коррозионно-устойчивыми в условиях эксплуатации (состав и концентрация электролита, температура и т. п.); быть устойчивыми к действию сильных окислителей и восстановителей и не терять свою активность под воздействием добавок или случайных примесей; иметь достаточно низкую стоимость и доступность.

Требованию высокой активности для многих электрокаталитических процессов и одновременно коррозионной устойчивости отвечают металлы платиновой группы и сплавы на их основе. Эти катализаторы являются весьма эффективными для водородного и кислородного электродов; электроокисление углеводородов с достаточно высокими скоростями при низких температурах удалось пока осуществить лишь на платиновых металлах. Широкому практическому использованию платиновых катализаторов мешают их дороговизна и дефицитность. Поэтому перед электрокатализом стоят задачи разработки путей наиболее эффективного использования платиновых катализаторов и поиска менее дорогих и дефицитных электродных материалов. Более эффективное использование платиновых металлов достигается увеличением их дисперсности, нанесением платиновых осадков на различные носители с электронной проводимостью и развитой поверхностью (например, на углеродистые материалы). Резкое увеличение каталитической активности иногда достигается при использовании комбинированных катализаторов. Так, на дисперсных платино-рутениевых катализаторах скорость электроокисления метанола оказывается выше на три порядка по сравнению со скоростью процесса на платине или рутении, взятых в отдельности.

Предложены и уже нашли практическое применение различные неплатиновые электрокатализаторы. Так, в щелочных растворах электровосстановление кислорода с достаточно высокой скоростью протекает на серебре и активированном угле, причем активность последнего повышается при введении в уголь, например, оксидов шпинельного типа (Co_3O_4 , CoAl_2O_4 и др.), а также некоторых органических комплексных металлсодержащих соединений — фталоцианинов или порфиринов. Эти комплексные соединения существенно увеличивают активность активированного угля в процессе электровосстановления кислорода и в кислой среде. Для водородного электрода, а также для электроокисления метанола в щелочной среде может быть использован скелетный никелевый катализатор. Перспективным катализатором анодного окисления водорода в кислой среде оказывается карбид вольфрама WC.

Теоретические исследования в области электрокатализа ставят своей целью установление механизма электрокаталитических процессов и создание теории для предвидения каталитической активности.

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.

Одним из новых перспективных направлений электрокатализа является биоэлектрокатализ — использование ферментов для ускорения электродных процессов. При введении фермента процессы окисления или восстановления электрохимически активного вещества осуществляются в основном на активном центре фермента, поскольку скорость ферментативного превращения существенно выше, чем электрохимического. Передача электронов с активного центра на электрод или с электрода на активный центр может быть осуществлена далее двумя принципиально разными путями:

1) перенос электрона осуществляют низкомолекулярные переносчики — медиаторы, они окисляются или восстанавливаются на активном центре фермента, а затем подходят к электроду и претерпевают электрохимическое превращение в исходное состояние на его поверхности, которой задан соответствующий потенциал;

2) происходит прямой обмен электронами между активным центром фермента и электродом. При протекании процесса по этому пути фермент находится на поверхности электрода в адсорбированном (иммобилизованном) состоянии. Такой путь был реализован, например, при электровосстановлении кислорода на угольном электроде в присутствии лакказы.

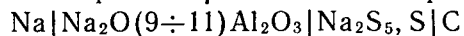
Явление активации ферментами электродных процессов может быть использовано для разработки так называемых биотопливных элементов, в том числе вживляемых элементов. В одном из вариантов последних анодная реакция заключается в окислении глюкозы на электродах, активированных глюкозооксидазой, а катодная — в восстановлении кислорода.

В последние годы разрабатываются новые группы электрохимических источников тока. К ним относятся источники тока, в которых используются щелочные металлы, и источники тока с твер-

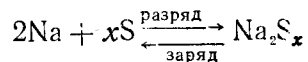
дыми электролитами, обладающими ионной проводимостью.

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 две последние группы источников тока. В химических источниках тока с апротонными растворителями в качестве анода используют литий, что позволяет достигать значительных ЭДС (до 3—4 В) и высоких значений удельной энергии. В качестве материала катода применяют галогениды, сульфиды, оксиды и другие соединения. Особый интерес представляют катоды на основе фторированного углерода. Это вещество нестехиометрического состава с общей формулой $(CF_x)_n$ получают при взаимодействии углерода с фтором при 400—450 °С. При работе такого катода образуются углерод и ион фтора. Разработаны литиевые источники тока с жидкими окислителями (системы $SOCl_2 - Li$ и $SO_2 - Li$). Предпринимаются попытки создания аккумуляторов с использованием литиевого электрода в электролитах на основе апротонных растворителей. Литиевые источники тока предназначаются в основном для питания радиоэлектронной аппаратуры, кардиостимуляторов, электрических часов и т. д.

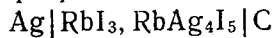
В качестве примера источника с твердым электролитом можно привести натрий-серный аккумулятор. Электролитом в этом аккумуляторе служит мембрана из β -алюмината натрия:



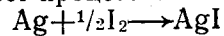
Аккумулятор работает при 300—350 °С и имеет ЭДС более 2 В. Рабочая температура определяется температурой плавления полисульфида натрия. В процессе разряда ионы натрия проходят через твердый электролит вплоть до образования в катодном пространстве Na_2S . После разряда аккумулятор может быть заряжен от 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 .

IX.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 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: $3I^- - 2e^- \rightarrow I_3^-$, а на катоде восстанавливаются триодид-ионы: $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$.

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. IX.8, a). 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 концентрацией 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 коэф-

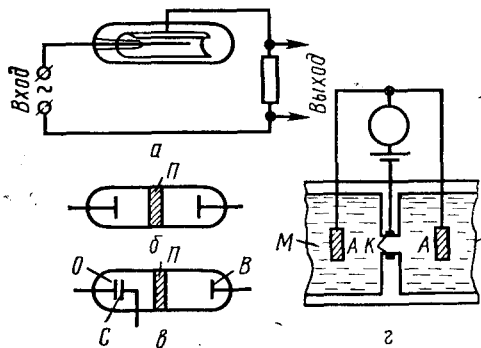


Рис. IX.8. Электрохимические выпрямляющий диод (а), интегрирующий диод (б), триод-интегратор (в) и датчик давления (г):
 О — входной электрод; П — пористая перегородка; В — вспомогательный электрод; С — электрод считывания; К — катод; А — аноды; М — мембраны

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. IX.8, 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 k — константа; $I_{\text{вх}}$ — ток, проходящий через интегратор; 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. IX.8, 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. IX.8, 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, квадратного при $n=0,5$). Сконструированы электрохимические датчики, позволяющие определить перепад давления 0,1 Па.

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, создаваемой 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.

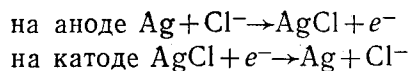
Во втором типе систем также возможны две группы электрокинетических явлений: при наложении электрического поля происходит движение жидкости через пористую перегородку (электроосмос) или движение твердых взвешенных частиц относительно жидкости (электрофорез). Потенциалы течения и седиментации являются 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 оксидов ($\text{AgCl} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$; $\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightarrow \text{Cd} + 2\text{OH}^-$ 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 устрой-

ства. Описаны электрохимические управляемые сопротивления на основе AgI , интегратор-кулонометр, представляющий собой ячейку $\text{Ag}|\text{Ag}_3\text{SI}|\text{Au}$, 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.).

IX.4. Электрохимическое производство химических продуктов

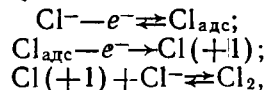
Электрохимическое производство химических продуктов составляет большую отрасль современной химической промышленности. Среди крупнотоннажных электрохимических производств на первом месте стоит электролитическое получение хлора и щелочей, которое основано на электролизе водного раствора поваренной соли. Мировое электролитическое производство хлора составляет ~ 30 млн. т в год. Хлорный электролиз принадлежит к числу наиболее старых электрохимических производств, начало ему было положено еще в 80-х годах прошлого века. В настоящее время используют два метода электролиза: с ртутным катодом и с твердым катодом (диафрагменный метод). На ртутном катоде разряжаются 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 гидроксидов и молекул воды с образованием кислорода. Материал анода должен обладать высокой химической стойкостью. В качестве анодов используют магнетит, диоксид марганца, уголь, графит. В последнее время разработаны новые малоизвестные аноды из титана, покрытого активной массой на основе смеси оксидов рутения и титана. Эти электроды называются оксидными рутениево-титановыми анодами — ОРТА.

Большое практическое значение хлорного электролиза вызвало интерес и к изучению механизма реакции выделения — ионизации хлора: $2\text{Cl}^- - 2e^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2$. По своей стехиометрии эта реакция полностью аналогична реакции выделения водорода. Однако с точки зрения механизма элементарного акта можно указать на одно принципиальное отличие этих реакций: в реакции выделения — ионизации водорода участвует легкая частица с существенно квантовым поведением — протон, тогда как в хлорной реак-

ции — тяжелая частица — атом хлора. Наиболее детально выделение хлора изучено на платине, графите и ОРТА. Установлено, что на платиновом электроде наиболее вероятным является механизм разряд — электрохимическая десорбция:



причем в зависимости от степени заполнения поверхности атомами хлора θ_{Cl} , величины адсорбции кислорода и ряда других параметров медленной может быть как первая, так и вторая стадия. На графитовом электроде медленным является разряд, который протекает в безбарьерной области при $\theta_{\text{Cl}} \ll 1$. Простейшая схема, описывающая опытные данные по выделению хлора на ОРТА, включает следующие стадии:



причем медленной является вторая стадия.

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.

Наряду с электролизом воды разрабатываются фотоэлектрохимический и термоэлектрохимические методы получения водорода. В фотоэлектрохимическом методе солнечная энергия преобразуется в химическую энергию водорода и кислорода за счет процесса фотоэлектролиза воды, осуществляемого с использованием полупроводниковых электродов. В первом электрохимическом элементе для фотоэлектролиза воды (А. Фудзисима, К. Хонда) применяли фотоанод из диоксида титана и катод из платины. При освещении фотоанода на нем выделяется кислород, а на катоде — водород. В этой системе фотоэлектролиз происходит при наложении на электроды некоторого внешнего напряжения. При использовании фотоанодов из SrTiO_3 , BaTiO_3 , KTaO_5 можно разлагать воду на водород и кислород и без наложения внешнего напряжения. Разрабатываются системы с полупроводниковыми фотокатодами (GaP , GaAs , CdTe и др.), на которых при освещении выделяется водород, и металлическими анодами, на которых выделяется кислород. Получение фотоводорода осуществлено пока лишь с очень низким КПД.

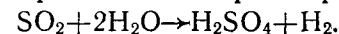
В последнее время усиленно разрабатываются фотоэлектрохимические элементы регенеративного типа с целью прямого получения электрической энергии за счет солнечной («жидкостные солнечные батареи»). В таких элементах как на освещаемых, так и на неосвещаемых электродах идет одна и та же электро-

химическая реакция, но в разных направлениях. Достоинствами фотоэлектрохимических преобразователей как элементов для фотоэлектролиза, так и элементов регенеративного типа является простота изготовления и возможность применения поликристаллических полупроводниковых материалов, обладающих только одним типом проводимости.

Среди термоэлектрохимических циклов одним из наиболее перспективных является сернокислотный цикл Вестингауза. В этом цикле тепловая энергия (например, тепловая энергия ядерного реактора) используется для разложения концентрированной серной кислоты (при $\sim 900^\circ\text{C}$) с образованием O_2 и SO_2 , который далее окисляется на аноде (платина) по уравнению



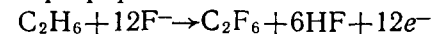
При этом на катоде протекает реакция: $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$. Таким образом, суммарный процесс в электролизере имеет вид



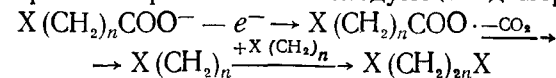
Образующаяся серная кислота снова подвергается разложению и т. д. Благодаря замене прямого электролиза воды на процессы разложения серной кислоты и электроокисления SO_2 расход электрической энергии на получение водорода существенно снижается (до 42% от расхода при обычном электролизе воды).

Важное значение имеет электрохимическое производство гипохлоритов, хлоратов, хлорной кислоты и перхлоратов, пероксида водорода, надсерной кислоты и персульфатов, перманганата, диоксида 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 гидримеров. Описаны реакции электрохимической гидроциклизации, катодного восстановления нитросоединений, нитрилов и других веществ с различными функциональными группами, катодное отщепление галогенидов от галогенорганических соединений. На аноде могут быть окислены разнообразные органические вещества, осуществлены реакции замещения и присоединения, например электрохимическое фторирование:

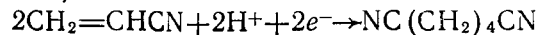


или реакции алкоксилирования, ацетоксилирования и т. п. Окисление карбоновых кислот при высоких анодных потенциалах протекает с образованием свободных радикалов, которые участвуют в реакции карбоксилирования с последующей димеризацией:



где $\text{X} - \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$; F; Cl; CH_3COO ; 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 себаценовой кислоты



который является ценным пластификатором и исходным продуктом в синтезе полиамидного волокна.

IX.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, который очищают методом электролитического рафинирования. Для этого в качестве анода используют 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 щелочно-земельные металлы, бериллий, титан, а также фтор.

В настоящее время широкое применение находит гальванотехника — нанесение покрытий в виде металлов и сплавов (гальваностегия) и изготовление 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. 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.

IX.6. Электрохимические методы анализа

Электрохимические методы анализа широко применяются при проведении 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. IX.9). 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 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. 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.

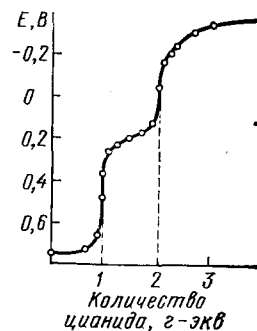


Рис. IX.9. Кривая потенциометрического титрования раствора соли серебра раствором цианида калия

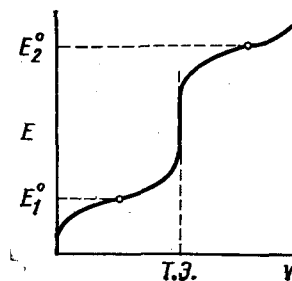
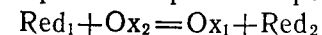


Рис. IX.10. Кривая окислительно-восстановительного титрования: E_1° и E_2° — стандартные потенциалы систем Ox_1/Red_1 и Ox_2/Red_2 ; Т.Э. — точка эквивалентности

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. IX.10). Когда количества Red_1 и Ox_1 становятся сравнимыми, потенциал изменяется относительно медленно. При избытке Ox_1 снова 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 электроанализа и кулонометрии. Весовой электроанализ 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, затраченному на его электрохимическое превращение в другой продукт. В зависимости от состава анализируемого раствора или расплава электроанализ 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).

$$c^0 = 2i \sqrt{\tau} / nF \sqrt{\pi D}. \quad (\text{IX.9})$$

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 включает предварительное накопление определяемого вещества в виде амальгамы выдержкой висячей ртутной капли при заданном потенциале в изучаемом растворе и последующее измерение кривых потенциал — время при пропускании постоянного анодного тока.

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 I_a (а следовательно, и c^0), а потенциал пика соответствует потенциалу полувольты (рис. IX.11).

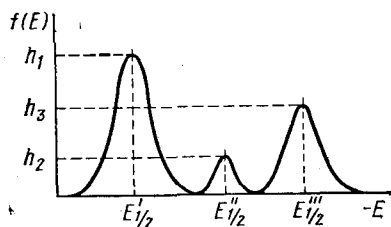


Рис. IX.11. Характерная форма дифференциальной, переменноточной, квадратно-волновой и вектор-полярограмм при наличии в растворе веществ с потенциалами полувольты $E'_{1/2}$, $E''_{1/2}$ и $E'''_{1/2}$

Переменноточная 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

$$I_a = 1,16U_0 \sqrt{\omega t} |dI/dE|, \quad (\text{IX.10})$$

где ω — частота переменного тока. Из уравнения (IX.10) 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.

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 по-

лупериода прямоугольных колебаний. При этом ток заряжения оказывается существенно меньше тока электрохимической реакции. Чувствительность квадратно-волновой полярографии $\sim 10^{-8} - 5 \times 10^{-8}$ моль/л. Форма квадратно-волновой и вектор-полярограмм остается такой же, как и обычных переменноточных полярограмм (рис. IX.11).

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 одиночные 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 вольтамперметрией, когда потенциал электрода линейно изменяется во времени:

$$E = E_n - vt, \quad (\text{IX.11})$$

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. IX.12). 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 диф-

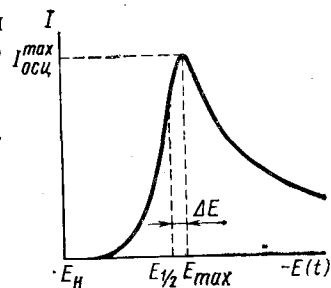


Рис. IX.12. Осциллографическая полярограмма при разряде одного вещества: $I_{\text{max осц}}$ — максимальный ток восстановления; E_{max} — потенциал максимума осциллополярограммы; $E_{1/2}$ — потенциал полувольты

фузионного 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)

$$I_{\text{осц}}^{\text{max}} = 2,72 \cdot 10^5 n^{3/2} s D^{1/2} v^{1/2} c^0, \quad (\text{IX.12})$$

где коэффициент $2,72 \cdot 10^5$ соответствует следующим размерностям:

$$[I_{\text{осц}}^{\text{max}}] = \text{А}; [s] = \text{м}^2; [D] = \text{м}^2/\text{с}; [v] = \text{В}/\text{с}; [c^0] = \text{моль}/\text{м}^3.$$

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 :

$$\Delta E = E_{1/2} - E_{\text{max}} = 1,1RT/nF. \quad (\text{IX.13})$$

Выражения (IX.12) и (IX.13) 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 смешают 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 объемом 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.

$$I_{\text{max}} = \frac{n^2 F^2 s l v c^0}{4RT}, \quad (\text{IX.14})$$

т. е. прямо пропорционален объемной концентрации реагирующего вещества и скорости развертки. Переходное время в тонкослойном варианте хронопотенциометрии также прямо пропорционально c^0 :

$$\tau = \frac{nFslc^0}{i}, \quad (\text{IX.15})$$

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 для проведения 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.

IX.7. Электрохимия и охрана окружающей среды

Защита окружающей среды, охрана природы и рациональное использование ее ресурсов приобретают все возрастающее значение по мере развития производства, транспорта, химизации сельского хозяйства и т. д. Следует выделить три крупных направления, по которым электрохимия может внести наиболее существенный вклад в охрану окружающей среды:

1. Создание безотходных (в том числе бессточных) производств и устройств, не загрязняющих окружающую среду.
2. Разработка безреагентных способов очистки и подготовки воды.
3. Создание оптимальных методов контроля чистоты воздушного и водного бассейнов, а также почвенного покрова земли.

Химические источники тока являются примером высокоэкономичных и не загрязняющих среду источников энергии. На базе аккумуляторов и топливных элементов в принципе возможно решение проблемы замены автомобилей с двигателем внутреннего сгорания, на которые падает примерно одна треть выбросов, загрязняющих атмосферу, на электромобили.

Одним из крупнотоннажных химических производств является производство хлорорганических соединений методом хлорирования: $\text{RH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{RCl} + \text{HCl}$, в результате которого в качестве отходов получается так называемая абгазная соляная кислота, загрязненная хлорорганическими продуктами. В настоящее время разработан электрохимический способ утилизации абгазной соляной кислоты, который позволяет получать такие важные продукты, как дихлорэтан, этиленхлоридрин, пропиленхлоридрин, дихлоридрин глицерина.

Электрохимические методы переработки сернистых руд позволяют предотвратить загрязнение окружающей среды сернистым газом. Весьма заманчивой представляется разработка электрохимических методов утилизации CO_2 , приводящих к таким ценным органическим продуктам, как муравьиная и щавелевая кислоты, оксикислоты, формальдегид, сахара.

Важное место в очистке сточных вод и водоподготовке занимают такие электрохимические методы, как электрофлотация, электрокоагуляция, электродеструкция, электродиализ, электрохимическое обеззараживание. При электрофлотации удаление твердых взвешенных частиц, волокон, шлама, нефтепродуктов достигается за счет увлечения их на поверхность из объема фазы выделяющимися при электролизе очищаемого раствора пузырьками газа. При этом часто достигается более высокая степень очистки по сравнению с обычной флотацией вследствие того, что при электрофлотации пузырьки могут быть получены малого размера. В методе электрокоагуляции используют аноды из алюминия или железа, при растворении которых образуются гидроксиды, адсорбирующие ионы раствора и выпадающие затем в осадок. Электродеструкция основана на электрохимических превращениях органических соединений на электродах с образованием нетоксичных веществ. При электродиализе катод располагают за катионитовой диафрагмой, а анод — за анионитовой. В результате при пропускании электрического тока из средней части раствора катионы уходят к катоду, а анионы — к аноду, что приводит к обессоливанию раствора, а в определенных условиях также и к удалению из него коллоидных частиц.

Электрохимия предоставляет чрезвычайно широкий набор методов контроля за состоянием окружающей среды. Вместе с тем уже созданы десятки различных датчиков, работающих на электрохимических принципах и позволяющих определять содержание кислорода, оксида углерода и других веществ в жидких и газообразных средах, общее содержание органического углерода в природных и сточных водах и т. п.

Все эти примеры убеждают в справедливости того, что в Заключительном акте Совещания по безопасности и сотрудничеству в Европе (Хельсинки, 1975) электрохимия поставлена на первое место среди направлений химической науки, по которым рекомендовано международное сотрудничество для эффективного решения задач, имеющих большое значение для благосостояния народов и экономического развития всех стран.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электрохимия вступила в третье столетие своего развития. Являясь частью физической химии, она выделяется в самостоятельный раздел по характеру изучаемых закономерностей, своеобразию методов исследования и по направлениям практического использования.

Несмотря на «солидный» возраст, электрохимия относится к числу наук, переживающих бурное развитие, с большими перспективами на будущее.

В области теории электролитов в последние десятилетия особый интерес приобрели исследования растворов в апротонных растворителях, в которых взаимодействие ионов электролита с окружающей средой обладает рядом специфических черт, существенно отличных от выявленных для водной среды. Наряду с этим большое внимание привлекают расплавленные и твердые электролиты, особенно электролиты с суперионной проводимостью, теория которых находится еще в начальной стадии развития.

Наиболее быстро прогрессирующим разделом электрохимии в настоящее время является учение о кинетике и механизме электрохимических процессов. Развитие квантовой электрохимии позволило существенно прояснить проблему природы элементарного акта переноса заряда и подойти с единой точки зрения к реакциям переноса заряда в объеме раствора и на границе фаз. Своеобразие электрохимических процессов на границе электрод — раствор определяется их реализацией в области пространственного разделения зарядов, условно называемой двойным электрическим слоем. Теоретические и экспериментальные исследования строения двойного слоя составляют важный раздел современной электрохимии, новый этап в развитии которого ознаменован разработкой молекулярных моделей двойного слоя, применением прямых оптических методов *in situ* и мощных современных физических методов изучения поверхности *ex situ* (дифракция медленных электронов, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, Оже-спектроскопия и др.), использованием в качестве электродов граней монокристаллов.

На протекание электродных процессов огромное влияние оказывают природа растворителя и материала электрода, причем глубокая физическая сущность этого влияния пока не раскрыта. При решении этой проблемы широко используются достижения

в развитии теории электролитов и теории двойного электрического слоя со все большим применением методов квантовой электрохимии. Большой размах получили в современной электрохимии исследования и разработки новых электродных материалов, стимулируемые как возрастающими потребностями современной техники и технологии, так и удачными эмпирическими находками. Достижения в создании новых электродных материалов существенно обогащают электрохимическое материаловедение, научной основой которого является электрохимия, и дают новые импульсы развитию электрохимической теории, способствуя созданию теории предвидения электрокаталитической активности материалов.

По прогнозам ряда ведущих ученых роль электрохимии в народном хозяйстве будет возрастать. Считают даже, что по мере истощения запасов природного топлива человечество вступит в атомно-электрохимическую эру. Электроэнергия, вырабатываемая атомными электростанциями, будет использоваться тогда для генерации водорода электролизом воды, водород заменит природный газ и углеводороды и будет применяться в водородно-кислородных топливных элементах. Будут реализованы на практике процессы электролиза воды в фотоэлектрохимических системах, преобразующих солнечную энергию. Возрастет роль химических источников тока, удельные характеристики которых будут приумножены. Электрохимия станет основой многих экономических и экологически чистых технологических процессов, а разработанные электрохимиками методы навсегда покончат с проблемой коррозии. Ученые познают природу электрохимических процессов в живом организме и поставят достижения биоэлектрохимии на службу человечеству.

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.— М.: Высшая школа, 1984.
Багоцкий В. С., Скудин А. М. Химические источники тока.— М.: Энергоиздат, 1981.
Галос З. Теоретические основы электрохимического анализа.— М.: Мир, 1974.
Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В. Фотоэлектрохимия полупроводников.— М.: Наука, 1983.
Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику.— М.: Высшая школа, 1983.
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.
Двойной слой и электродная кинетика//Сб. статей.— М.: Наука, 1981.
Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов.— М.: Мир, 1967.
ЖВХО им. Менделеева. 1971, 16, вып. 6.
Измайлов Н. А. Электрохимия растворов.— М., Л.: Химия, 1966.
Итоги науки. «Электрохимия». 1977—1986, вып. 12—23. ВИНТИ АН СССР.
Кинетика сложных электрохимических реакций//Сб. статей.— М.: Наука, 1981.
Колдин Е. Быстрые реакции в растворе.— М.: Мир, 1966.
Корыта И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия.— М.: Мир, 1977.
Кравцов В. И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов.— Л.: Химия, 1985.
Кристаллик Л. И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта.— М.: Наука, 1979.
Латимер В. Окислительные состояния элементов. ИЛ, 1954.
Методы измерения в электрохимии, т. 1 и 2/Под ред. Э. Егера и А. Залкинда.— М.: Мир, 1977.
Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов.— М., Л.: Химия, 1976.
Никольский Б. П. и др. Оксредметрия.— М., Л.: Химия, 1975.
Никольский Б. П., Матерова Е. А. Ионоселективные электроды.— Л.: Химия, 1980.
Ньюмен Дж. Электрохимические системы.— М.: Мир, 1977.
Плесков Ю. В., Филиновский В. Ю. Вращающийся дисковый электрод.— М., Л.: Наука, 1972.
Проблемы электрокатализа/Под ред. В. С. Багоцкого.— М.: Наука, 1980.
Ротинян А. Л., Тихонов К. И., Шошина И. А. Теоретическая электрохимия.— Л.: Химия, 1981.
Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. ИЛ, 1963.
Современные проблемы электрохимии//Сб. статей.— М., Мир, 1971.

Томилов А. П. и др. Электрохимический синтез органических веществ.— Л.: Химия, 1976.

Укше Е. А., Букун Н. Г. Твердые электролиты.— М.: Наука, 1977.

Феттер К. Электрохимическая кинетика.— М., Л.: Химия, 1967.

Фиошин М. Я., Смирнова М. Г. Электрохимические системы в синтезе химических продуктов.— М.: Химия, 1985.

Фрумкин А. Н. Потенциалы нулевого заряда.— М.: Наука, 1979.

Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов. Изд-во МГУ, 1952.

Электродные процессы в растворах органических соединений / Под ред. Б. Б. Дамаскина.— М.: Изд-во МГУ, 1985.

Электрохимия органических соединений / Под ред. М. Байзера.— М.: Мир, 1976.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсолютная скорость движения ионов 62
Абсолютный электродный потенциал 126
Адсорбция 163 и сл.
— водорода 198
— гиббсовская 164, 173
— ионов 174
— кислорода 198, 272
— органических соединений 174, 181, 199
— отрицательная 164
— положительная 163
— с переносом заряда 196, 197
— специфическая 168, 175
— электростатическая 167, 175
Аккумулятор 261, 262, 266, 283
Активированный комплекс 217
Активность абсолютная 36 и сл.
— отдельного иона 34 и сл., 44
— соли 36 и сл.
— средняя 35 и сл.
Акцепторное число растворителя 33
Амфи-ион 18
Амфолит (амфотерный электролит) 18
Анод 5
— оксидный рутениево-титановый (ОРТА) 271
Аррениуса теория 12 и сл.
Аттракционная постоянная 199

Биоэлектрокатализ 265
Биоэлектрохимия 158 и сл.
Больцмана уравнение 40, 165
Борна — Бьеррума уравнение 26
Борна модель 22, 25
Бренстеда соотношение 91 и сл., 97, 218, 221, 246
— формула 45, 93
Буферная емкость раствора 17
Бьеррума теория ионных пар 53

Вариконд 270
Вектор-полярография 280

Вестона элемент 146
Вольта закон 116
— потенциал 185 и сл.
Вольтамперометрия линейная 281
Время переходное 279

Гальвани-потенциал 114, 115, 117, 139, 142, 143, 166, 168, 186, 201, 240
Гальванический элемент 121
Гальванопластика 247, 275
Гальваностегия 275
Гальванотехника 274
Гейровского — Ильковича уравнение 214
Гендерсона уравнение 124, 146
Генри изотерма 219
Гиббса — Гельмгольца уравнение 26, 120
Гиббса — Дюгема соотношение 164
Гиббса уравнение 164, 173
Гидролиз 15
Гитторфа метод 70, 71, 101

Даниэля — Якоби элемент 146
Двойной электрический слой 167, 191 и сл.
Двумерные конденсированные слои 200
Дебаевский радиус 55
Дебая и Гюккеля модель 39
— предельный закон 45
— теория 40 и сл.
Дебая — Гюккеля — Онзагера теория 79 и сл.
— уравнение 79, 82, 83
Дефект по Френкелю 106
— по Шоттки 106
Диффузионная кинетика 204
Диффузионный слой 205
Диффузный слой 191 и сл.
Диффузия 61 и сл., 203 и сл.
— стационарная 207 и сл.
Диэлектрическая постоянная 22, 25, 86
Донорное число растворителя 33

Емкость дифференциальная 169, 174, 177 и сл.
— диффузного слоя 195
— интегральная 195
— плотного слоя 195
— поляризационная 178

Зародыши новой фазы 246
Заряд ионной атмосферы 41
— электрода 167
— полный 196, 197
— свободный 196, 197
Зоммерфельда формула 190

Ильковича уравнение 245
Импеданс 232
Ингибитор 257
Ион 10, 12
Ионная ассоциация 52 и сл.
— атмосфера 39, 40
— жидкость 98
— пара 52 и сл.
— реакция 88 и сл.
— сила раствора 44
— электропроводность 68
Ионное произведение воды 15
Ионные тройники 53, 86
Ионный компонент 69
— сверхпроводник 108

Ионоген 21
Ионофор 21
Исправленная тафелевская зависимость 239

Капиллярный электрод Гун 172
Катод 5
Катодная защита 257
Кольрауша закон 68, 69, 77
— регулирующее соотношение 71, 72
— уравнение 69
Конвекция 204
Кондуктометрическое титрование 275
Константа автопротолиза 93
— адсорбционного равновесия 199
— ассоциации 53
— гидролиза 15
— диссоциации 13, 50, 51, 149
— Маделунга 23
— равновесия 156
— скорости реакции 89, 90, 93 и сл., 221
— устойчивости комплекса 18
Концепция электронного равновесия 134 и сл.
Коррозия 251 и сл.
Коэффициент активности 35, 43 и сл., 54, 56, 147 и сл.
— диффузии 62 и сл., 109, 204
— истонический 10, 20

— переноса 221, 224
— трансмиссионный 217
— электродной селективности 157
Кривые заряжения 198
— емкости двойного слоя 179
— потенциометрического титрования 57
Кулона закон 22

Лекланше элемент 261
Лиганд 18, 89
Лимитирующая стадия 203
Липпмана уравнение 174
Локальный элемент 256
Льюиса — Рендалла закон 45
Лютера правило 133, 137

Массопереноса стадия 202 и сл.
Метод
— адсорбционный 169 и сл.
— амперометрического титрования 279
— весового электроанализа 278
— вращающегося дискового электрода 208 и сл., 283
— с кольцом 211
— движущейся границы 71
— импульсный гальваностатический 230, 232
— — потенциостатический 230
— кондуктометрический 275
— кулонометрии 277
— кулонометрического титрования 278
— кулоностатический 232
— модуляционной спектроскопии отражения 182—184
— обратного интегрирования 179
— полярографический 212 и сл., 279
— постоянной ионной силы 20
— потенциометрии 276
— стационарных капель 171
— фотоэлектронной эмиссии 184, 185
— ЭДС 147 и сл., 122
— электродного импеданса 232, 233
— электрокапиллярный 174
— эллисометрический 181, 182
Мембрана биологическая 158 и сл.
— полупроницаемая 151, 152
— пористая 101
Механизм электропроводности Гротгуса 9, 84
— — Онзагера 77
— — Фарадея 10
Миграция 61 и сл., 204
Митохондрия 160, 162
Модель «желе» 189

Напряжение 201

Нернста уравнение 115, 120, 131, 133, 137, 205, 217, 242, 249
Нернста — Эйнштейна уравнение 63, 77, 100, 125
Никольского уравнение 156

Обратимая поверхностная работа 171
Ома закон 223
Омическое падение напряжения 201
Оствальда закон разведения 13

Пассивность 258
Паули принцип 190
Перезарядка поверхности 194
Перенапряжение 217, 242, 259
— водорода 233 и сл.
Перепассивация 258
Планка уравнение 123
Плоскость Гельмгольца внешняя 192
— внутренняя 193
Плотность тока 201
Поверхностная концентрация 165, 181
Поверхностный избыток 164, 165, 169, 170
Пограничное натяжение 171
Полиэлектродит 56 и сл.
Поляризационная характеристика 201, 223
Поляризация 201
— концентрационная 205
Полярограмма 212, 215
Полярографические максимумы 215, 216
Полярография
— дифференциальная 280
— импульсная 281
— инверсионная 282
— квадратно-волновая 280
— классическая 212 и сл.
— переменноточная 280
— осциллографическая 281
Порядок реакции 210, 242
Потенциал внешний 113, 185
— внутренний 113
— действия 159
— диффузионный 64, 65, 71, 123, 124, 152
— ионной атмосферы 42
— короткодействия 56
— мембранный 151 и сл., 159
— нулевого заряда 166, 171, 175, 179, 185—187
— поверхностный 30, 112, 189
— полувольты 214, 281
— приведенный 168, 169
— пси-прим 219, 221, 222, 233, 234, 237—239
— седиментации 269

— стандартный электродный 128, 129, 148
— стационарный 252 и сл.
— течения 269
— химический 34, 111
— электродный 126 и сл.
— электрохимический 62, 112
Потенциометрическое титрование 276, 277

Поток диффузии 60 и сл., 204
— миграции 60 и сл.
Правило Вальдена — Писаржевского 76
Правильно разомкнутая цепь 116, 138, 186
Предельный диффузионный ток 207, 209, 268
Проблема абсолютного скачка потенциала 185 и сл.
— Вольта 185 и сл.
Произведение растворимости 17, 132, 136, 147, 148
— правило 51, 52
Протекторная защита 257
Протолитическая теория кислот и оснований 92, 93
Процесс заряжения по Дебаю 43
— по Гюнтельбергу 43
Пуассона — Больцмана уравнение 192
Пуассона уравнение 40
Путь реакции 219
рН раствора 14

Работа выхода электрона 184, 190, 240
Равновесие доннановское 152 и сл.
— мембранное 151 и сл.
— электрохимическое 116 и сл., 169
Радиус ионной атмосферы 42
Разряда — ионизации стадия 202, 216
Разряд безактивационный 226, 227
— безбарьерный 227, 236
— обычный 227
Растворитель апротонный 9, 266, 285
Реакционный слой 245
Релаксационные методы 61, 89, 90, 208, 229
Реорганизация растворителя 95
Робинсона и Стокса теория 49
— уравнение 82

Самодиффузия 100
Саморазряд 260
Саморазрядная скорость 252
Сверхпроводник ионный 108 и сл.
Сернокислотный цикл 273
Солевой мостик 173
Солевые эффекты 94
Сопряженные реакции 252

Стандартный электродный потенциал 128 и сл.
Степень диссоциации 12, 19, 24
— заполнения 199
— ионизации полиэлектролита 58
Стокса закон 75
Стокса — Эйнштейна уравнение 77, 100

Тангенциальные движения 216
Тафеля уравнение 224, 243
Твердый электролит 104 и сл., 266, 285
Теория элементарного акта ионных реакций 94 и сл.
— электродных реакций 219 и сл.
Ток заряжения 201
— обмена 217, 228, 241, 248
— фарадеевский 201
Тонкослойные методы 282
Топливный элемент 263, 283, 286

Фарадея законы 7, 204, 278
— число 7
Ферми уровень 189, 190
Фика законы 62, 206
Фотоэлектрохимические преобразователи 272
Франка — Кондона принцип 95, 220
Фрумкина изотерма 199

Хемномотическая гипотеза 160
Хемосорбция 265
Хемотроника 267
Хемотроны 267 и сл.
Химический источник тока 8, 259 и сл.
Хронопотенциометрия 278
— инверсионная амальгамная 278

Число координационное 32
— переноса 69 и сл., 81, 100 и сл., 147 и сл.
— сольватации 31 и сл., 85

Шедловского формула 82
Штерна теория 192

Электрическая подвижность иона 62
Электровосстановление анионов 219, 229, 233 и сл.
— ионов водорода 229, 233 и сл.
— кислорода 248, 264
— комплексных ионов 91
Электрод амальгамный 130
— водородный 126, 134
— газовый 134
— дисковый вращающийся 208
— — с кольцом 211
— идеально неполяризуемый 223
— — поляризуемый 177, 223, 233

— ионселективный 154 и сл.
— каломельный 131
— капельный ртутный 212
— окислительно-восстановительный 132
— ртутно-оксидный 132
— стеклянный 154 и сл.
— ферментный 154, 157, 158
— хингидронный 133
— хлорсеребряный 131
— хлорный 134
— 1-го рода 130
— 2-го рода 131
— 3-го рода 132

Электродвижущая сила (ЭДС) 118, 119, 138, 139, 142, 185 и сл.

Электродеструкция 284

Электродиализ 284

Электрокапиллярности основное уравнение 173, 200

— теория 172 и сл.

Электрокапиллярные кривые 172 и сл.

— явления 171 и сл.

Электрокатализ 263, 264

Электрокоагуляция 284

Электрокристаллизация 246, 275

Электролиз 8, 102, 272

Электролизер 8, 201

Электролитическое рафинирование 274

Электрометаллургия 274

Электрон сольватированный 86 и сл., 135 и сл.

Электронейтральности условие 19, 167, 171

Электронный терм 97

Электроосаждение 206, 246 и сл.

Электроосмос 269

Электропроводность аномальная 86

— предельная 68, 74 и сл., 83.

— расплавов 99 и сл.

— растворов 60, 65, 85 и сл.

— твердых электролитов 104 и сл.

— удельная 66, 103, 105, 108, 109

— эквивалентная 67, 80, 102

Электросинтез 273

Электрофлотация 284

Электрофорез 269

Электрохимическая размерная обработка 259

электрохимическая цепь 6, 116 и сл., 140 и сл.

— — аллотропическая 140

— — амальгамная 142

— — без переноса 140

— — гравитационная 140

— — концентрационная 141 и сл.

— — с переносом 123, 140

— — физическая 140

— — химическая 145 и сл.
Электрохимические сенсоры 157 и сл.
Электрохимическое обеззараживание 284
Электроэкстракция 274
Элиминирование диффузионного потенциала 124
Энергия активации 94, 97, 100, 247
— — идеальная 226
— — реальная 226, 240
— — реорганизации растворителя 97

— — стандартная свободная 218
Энтропия сольватации 31 и сл.
Эффект Вина 80
— Дебая — Фалькенгагена 81
— Есина — Маркова 195
— Лошкарева 247
— релаксационный 77 и сл.
— электрофоретический 77 и сл.

Ячейка электрохимическая трехэлектродная 166

ОГЛАВЛЕНИЕ

От авторов	3
Введение	5
ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	9
Глава I. Классическая теория электролитической диссоциации	9
I.1. Экспериментальные доказательства существования ионов в растворах электролитов	9
I.2. Основные положения теории Аррениуса	12
I.3. Ионные равновесия в растворах электролитов	14
I.4. Недостатки классической теории электролитической диссоциации	19
Глава II. Ион-дипольное взаимодействие в растворах электролитов	21
II.1. Механизмы образования растворов электролитов	21
II.2. Энергия кристаллической решетки	21
II.3. Энергия сольватации	25
II.4. Реальная и химическая энергии сольватации	29
II.5. Энтропия сольватации и числа сольватации ионов	31
Глава III. Ион-ионное взаимодействие в растворах электролитов	33
III.1. Термодинамическое описание равновесий в растворах электролитов	33
III.2. Распределение ионов в растворе электролита и потенциал ионной атмосферы	39
III.3. Теория Дебая—Гюккеля и коэффициенты активности	43
III.4. Применение теории Дебая—Гюккеля к слабым электролитам	50
III.5. Растворимость и теория Дебая—Гюккеля	51
III.6. Ионная ассоциация в растворах электролитов	52
III.7. Современные подходы к описанию термодинамических свойств растворов электролитов	54
III.8. Полиэлектролиты	56
Глава IV. Неравновесные явления в растворах электролитов	60
IV.1. Общая характеристика неравновесных явлений в растворах электролитов	60
IV.2. Диффузия и миграция ионов	61
IV.3. Удельная и эквивалентная электропроводности растворов электролитов	65
IV.4. Числа переноса и методы их определения	69
IV.5. Предельная электропроводность ионов	74
IV.6. Зависимость подвижности, электропроводности и чисел переноса от концентрации	77
IV.7. Особые случаи электропроводности растворов электролитов	83
IV.8. Некоторые закономерности ионных реакций в растворах электролитов	88
Глава V. Расплавы и твердые электролиты	98
V.1. Строение ионных жидкостей и их электропроводность	98
V.2. Электропроводность твердых электролитов	104

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА	111
Глава VI. Основы электрохимической термодинамики	111
VI.1. Электрохимический потенциал и равновесие на границе электрод—раствор	111
VI.2. Равновесие в электрохимической цепи	116
VI.3. Окислительно-восстановительные полуреакции и понятие электродного потенциала	125
VI.4. Классификация электродов	130
VI.5. Концепция электронного равновесия на границе металл—раствор	134
VI.6. Классификация электрохимических цепей	140
VI.7. Метод ЭДС при определении коэффициентов активности, чисел переноса, произведений растворимости и констант равновесия ионных реакций	147
VI.8. Мембранное равновесие и мембранный потенциал	151
VI.9. Ионселективные и ферментные электроды	154
VI.10. Биологические мембраны и биоэлектрохимия	158
Глава VII. Двойной электрический слой и явления адсорбции на границе электрод—раствор	163
VII.1. Связь электрических и адсорбционных явлений на границе раздела фаз	163
VII.2. Адсорбционный метод изучения двойного электрического слоя	168
VII.3. Электрокапиллярные явления	171
VII.4. Емкость двойного электрического слоя	177
VII.5. Оптические и фотоэмиссионные методы изучения двойного электрического слоя	181
VII.6. Потенциалы нулевого заряда и механизм возникновения ЭДС электрохимической цепи	185
VII.7. Основные модельные представления о строении двойного электрического слоя	191
Глава VIII. Основы электрохимической кинетики	201
VIII.1. Общая характеристика электрохимических процессов	201
VIII.2. Поляризационная характеристика в условиях лимитирующей стадии массопереноса	203
VIII.3. Метод вращающегося дискового электрода	208
VIII.4. Полярографический метод	212
VIII.5. Теория замедленного разряда и ее современное обоснование	216
VIII.6. Методы изучения стадии разряда—ионизации	227
VIII.7. Влияние структуры двойного слоя и природы металла на перенапряжение выделения водорода и электровосстановление анионов	233
VIII.8. Закономерности электродных процессов в условиях медленной химической реакции	242
VIII.9. Поляризации при образовании новой фазы	246
VIII.10. Многостадийные реакции с последовательным переносом электронов	248
Глава IX. Некоторые аспекты прикладной электрохимии	251
IX.1. Коррозия металлов и методы защиты	251
IX.2. Электрохимические источники тока	259
IX.3. Хемотроника	267
IX.4. Электрохимическое производство химических продуктов	271
IX.5. Электрометаллургия и гальванотехника	274
IX.6. Электрохимические методы анализа	275
IX.7. Электрохимия и охрана окружающей среды	283
Заключение	285
Литература	287

Двойной слой и электрохимическая кинетика

$$q = -\sum_i z_i F \Gamma_i$$

$$\eta = a + algi$$

$$\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_0$$

$$B_c = \frac{\Theta}{1-\Theta} \exp(-2a\Theta)$$

$$d\sigma = -qdE - RT \sum_i \Gamma_i d \ln a_i \quad q = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial E}\right)_{a_i} \quad n = Q/F$$

$$i = i_0 \left\{ \exp\left[\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right] \right\}$$

$$i_0 = n F k_s^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha) g_0 + \alpha g_R}{RT}\right] \exp\left[\frac{(\alpha n - z_0) F \phi_1}{RT}\right] c_0^{1-\alpha} c_R^\alpha$$

$$i = \frac{i_d}{1 + \exp\left[\frac{nF(E - E_{1/2})}{RT}\right]}$$

$$i_d = 0,62 n F D_i^{2/3} \omega^{1/2} v^{-1/6} c_i^0$$

$$\bar{I}_d = 6,29 \cdot 10^3 n F D_i^2 m^3 \tau^6 c_i^0$$

$$I_{\text{огн}}^{\text{max}} = 2,72 \cdot 10^5 n^{3/2} s D^{1/2} v^{1/2} c^0$$

$$\lg I = K_1 - K_2 / \eta^2$$

$$\lg I = K_3 - K_4 / \eta$$

$$\delta(\Delta G^\ddagger) = a \delta(\Delta G)$$

$$\sum_K \vec{i}_K = \sum_K \overleftarrow{i}_K$$

derevyaha

